Ю. С. ЛИПАТОВ

МЕЖФАЗНЫЕ ЯВЛЕНИЯ



КИЕВ
«НАУКОВА ДУМКА»
1980

УДК 541.347

Межфазные явления в полимерах / Липатов Ю. С.— Киев : Наук. думка, 1980.—с. 260.

В монографии рассмотрена теория межфазных явлений в полимерных композиционных материалах и полимерных смесях. Впервые исследованы теоретические вопросы адсорбции из разбавленных и концентрированных растворов, а также межфазное поверхностное натяжеиие и роль межфазных явлений в формировании структуры переходных слоев. Рассмотрены адгезия и структурная теория формирования граничных и поверхностных слоев.

Для научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области физико-химии полимеров.

Ил. 90. Табл. и списки лит. по главам.

Ответственный редактор
Л. М. СЕРГЕЕВА

Рецензенты
М. С. АКУТИН, Ю. Ю. КЕРЧА

Редакция химической литературы

Л $\frac{20505-462}{М221(04)-80}$ 236-80. 1807000000

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Межфазные явления играют определяющую роль в свойствах полимерных композиционных материалов (наполненных и армированных полимеров, смесей полимеров и др.). Физико-химия поверхностных явлений в гетерогенных полимерных системах является, таким образом, теоретическим базисом получения материалов с необходимым комплексом свойств. Эта область полимерной физики и химии стала развиваться сравнительно недавно. Первой попыткой обобщения проблем физико-химии наполненных полимеров в мировой литературе была наша монография, изданная в 1967 г. (*Ю. С. Липатов.* Физико-химия наполненных полимеров. Киев, Наук. думка, 1967). С тех пор появились работы, обобщающие отдельные аспекты теории межфазных явлений в полимерных системах, такие, как адгезия полимеров (*А. А. Берлин, В. Е. Басин.* Основы адгезии полимеров. М., Химия, 1974; *А. Д. Зимон.* Адгезия жидкости и смачивание. М., Химия, 1974; *А. Д. Зимон.* Адгезия пленок и покрытий. М., Химия, 1977), смачивание и растекание (*Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов.* Физико-химические основы смачивания и растекания. М., Химия, 1976), совместимость и свойства смесей полимеров (Многокомпонентные полимерные системы. Под ред. Р. Ф. Голда. М., Химия, 1974).

Теория межфазных явлений в полимерных системах может рассматриваться как состоящая из трех основных частей — теории адсорбции и адгезии полимеров на твердых поверхностях, структурной и термодинамической теории свойств полимеров на границе раздела и теории межфазных явлений в наполненных полимерах и смесях полимеров. Подробный анализ состояния теории адсорбции и экспериментальных данных был дан в монографии *Ю. С. Липатова, Л. М. Сергеевой.*

«Адсорбция полимеров». Киев, Наук. думка, 1972. Обобщение данных по структуре и физико-химическим и релаксационным свойствам наполненных полимеров и механизму усиления было дано в монографии *Ю. С. Липатова.* «Физическая химия наполненных полимеров». М., Химия, 1977.

Изложеиное выше определило принцип построения данной монографии, являющейся как бы недостающим звеном в изложении общей теории межфазных явлений в полимерах, начатом в упомянутых двух монографиях. В данной книге подробно рассматриваются и обобщаются результаты исследований в области термодинамики межфазных явлений, включая поверхностное и межфазное натяжение полимеров и термодинамику межфазных взаимодействий в смесях полимеров, изучения структуры граничных слоев полимеров в связи с особенностямн процессов адсорбции полимеров на границе раздела. На этом основании развиваются общие теоретические представления о путях регулирования структуры и свойств полимерных композиционных материалов и о роли межфазных явлеиий в возникновении различных уровней гетерогеиности в рассматриваемых системах.

В основу монографии легли результаты работ, опубликованных в литературе за последние 6—7 лет, и результаты экспериментальных исследований, проведенных в лаборатории автора. Излагая общее состояние проблемы, что является нашей основной целью, мы в то же время в ряде случаев считали необходимым более подробно осветить отдельные экспериментальные результаты, которые нам казались важными для подтверждения развиваемых автором и его сотрудниками концепций.

В написании некоторых глав непосредственно участвовали Л. М. Сергеева (гл. 2), А. Е. Файнерман (гл. 5), А. Е. Нестеров (гл. 6).

Глава 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ ПОЛИМЕРОВ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Процессы адсорбции полимеров из растворов на твердых поверхностях представляют большой интерес с точки зрения развития представлений об адгезии, структуре и свойствах полимерных композиционных материалов. В последних важнейшие свойства определяются межфазным, или адсорбционным, взаимодействием на границе раздела двух фаз полимер — твердое тело. Поэтому исследованию адсорбции полимеров из растворов посвящено много работ. Развитие теории адсорбции из разбавленных растворов тесно связано и базируется на теории разбавленных растворов полимеров. Только детальное изучение проведения макромолекул в разбавленных растворах позволило разработать теоретические представления об особенностях адсорбции макромолекул, связанных с конформацией цепей в растворах, и особенностях строения адсорбционного слоя. Подробно все эти вопросы были рассмотрены в нашей монографии [1].

Адсорбция полимеров из концентрированных растворов исследована значительно меньше. Это объясняется как трудностями в процессе исследований, так и отсутствием количественной теории концентрированных растворов, что затрудняет интерпретацию экспериментальных данных по адсорбции. Между тем именно случаи адсорбции из концентрированных растворов представляют наибольший теоретический и практический интерес, так как позволяют приблизиться к рассмотрению строения адсорбционных слоев полимеров в конденсированной фазе.

Несмотря на большой объем исследований, выполненных в области адсорбции полимеров из растворов на твердых поверхностях, вопросы, связанные с теоретическим описанием процесса и экспериментальным установлением основных закономерностей, по-прежнему остаются в центре внимания. Это связано с тем, что до сих пор не удалось преодолеть разрыва между предположениями и

экспериментальными результатами. В данной главе рассмотрено современное состояние вопроса об адсорбции на основе работ, выполненных преимущественно за последние годы, с учетом того, что обобщающее изложение теорий адсорбции было дано нами ранее [1]. Однако мы кратко остановимся на основных итогах исследований адсорбции из разбавленных растворов.

1.1. ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ АДСОРБЦИИ ПОЛИМЕРОВ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

При рассмотрении адсорбции полимеров и олигомеров из растворов основное внимание уделяется прежде всего выяснению влияния термодинамического качества растворителя, температуры, концентрации раствора, природы адсорбента на величину адсорбции. Кроме того, при изучении адсорбции полимеров возникает необходимость рассмотреть наряду с зависимостью адсорбции от указанных параметров влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения (ММР) на характер адсорбции.

При изучении зависимости величины адсорбции от качества растворителя, критерием которого является величина термодинамического параметра взаимодействия полимер — растворитель χ, в ряде работ установлено, что величина адсорбции из разбавленных растворов полимеров увеличивается с ухудшением термодинамического качества растворителя (см. [1]), т. е. наблюдается такая же зависимость от природы растворителя, как и для низкомолекулярных веществ. При этом некоторые исследователи рассматривают влияние термодинамического качества растворителя на конформацию полимерной цепи в растворе и в связи с этим принимается во внимание изменение площади, занимаемой полимерной цепью на поверхности адсорбента [2].

Однако в некоторых случаях даже из разбавленных растворов величина адсорбции больше из хороших растворителей, чем из плохих [2—5], в других случаях не удается установить какую-либо закономерность между качеством растворителя и величиной адсорбции [6, 7]. Иногда отсутствие связи между величиной адсорбции и качеством растворителя удавалось объяснить различным сродством исследуемых растворителей к поверхности адсорбента [7], однако встречаются системы, в которых при близких по качеству растворителях и сродству их к поверхности все же величина адсорбции различна [7].

Таким образом, причины отсутствия строгой закономерности в зависимости величины адсорбции от качества растворителя не установлены.

Изменение температуры при адсорбции увеличивает подвижность макромолекул в растворе, изменяет термодинамическое качество

растворителя, а также влияет на конкурирующую с адсорбцией полимера адсорбцию растворителя и, следовательно, существенно влияет на величину и характер адсорбции.

Естественно, что здесь также не наблюдается однозначной зависимости величины адсорбции от температуры в связи с тем, что термодинамическое качество растворителя может ухудшаться и улучшаться.

Таким образом, знак температурного коэффициента адсорбции различный и зависит от особенностей системы. Поэтому нужно учитывать одновременное действие нескольких факторов. Увеличение температуры может приводить к ухудшению и к улучшению термодинамического качества растворителя, а так как качество растворителя неоднозначно влияет на величину адсорбции, то, следовательно, и зависимость адсорбции от температуры может быть сложной.

Из температурной зависимости адсорбции обычно вычисляют тепловые эффекты, что существенно с точки зрения оценки энергетического взаимодействия полимера и поверхности. При условии обратимости адсорбции для этой цели используют уравнение Клаузиуса — Клапейрона [1]. В ряде случаев было установлено, что теплоты адсорбции имеют отрицательный знак, т. е. адсорбция сопровождается увеличением энтальпии [1], а это существенно отличает адсорбцию полимеров от низкомолекулярных веществ. Самопроизвольный процесс адсорбции, идущий с увеличением теплосодержания системы, должен сопровождаться значительным выигрышем энтропии, чтобы обеспечить отрицательный знак свободной энергии при адсорбции. Увеличение энтропии может происходить потому, что адсорбция полимерной молекулы на поверхности приводит к переходу с поверхности большего числа молекул растворителя. Это должно давать большой выигрыш в энтропии по сравнению с ее уменьшением вследствие связывания и ограничения подвижности цепей полимера на поверхности. Вероятно, частичное увеличение энтропии при адсорбции может быть объяснено также менее плотной упаковкой макромолекул полимера на поверхностях по сравнению с упаковкой в растворе.

В ряде работ была исследована зависимость величины адсорбции от молекулярной массы и ММР полимера, что дает возможность сделать некоторые выводы о строении адсорбционного слоя полимера.

Исследование адсорбции полимеров в достаточно широком интервале молекулярных масс на пористых адсорбентах указывает на немонотонное изменение адсорбции с молекулярной массой, как это было показано, например, Краусом и Грувером [8], при исследовании адсорбции полибутадиенового каучука на саже. При этом положение максимума на кривой зависимости адсорбции от молекулярной массы сдвигается в сторону меньших молекулярных масс при использовании в качестве адсорбентов саж с меньшим диаметром пор.

Иногда для одного и того же полимера величина адсорбции изменяется по-разному в зависимости от того, какой используется адсорбент и растворитель. Так, при изучении зависимости величины адсорбции полиоксиэтилена от молекулярной массы его на аэросиле и найлоне получена кривая с минимумом, при адсорбции же этого полимера на угле из одних растворителей величина адсорбции не зависит от молекулярной массы, из других — увеличивается [7]. Эти зависимости объясняются при сопоставлении распределения пор по размерам и изменения размеров клубков полиоксиэтилена с изменением качества растворителя.

При рассмотрении зависимости величины адсорбции от молекулярной массы внимание ряда исследователей привлекает вопрос о преимущественной адсорбции макромолекул различной молекулярной массы. Однако иногда выводы об этом делаются на основании изменения характеристической вязкости раствора до и после адсорбции, что в принципе не верно. Более правильным следует считать метод определения ММР полимеров в растворе до и после адсорбции. При этом установлено, что на непористых сорбентах, как правило, наблюдается преимущественная адсорбция высокомолекулярных фракций полимера.

Наряду с исследованием влияния различных факторов на величину адсорбции из растворов очень важное значение имеют сведения о структуре адсорбционных слоев и конформациях макромолекул в них. Все исследования структуры адсорбционных слоев базируются на статистических представлениях о том, что макромолекулы связываются с поверхностью только небольшим числом сегментов цепей, в то время как остальные сегменты молекулы находятся в растворе и непосредственно с поверхностью не взаимодействуют. В связи с этим проведены исследования по определению доли связанных сегментов макромолекул p, непосредственно взаимодействующих с поверхностью [9, 10], и установлено, что p изменяется в пределах 0,2—0,4 и зависит от степени покрытия поверхности и природы полимера, а также от термодинамического качества растворителя, из которого ведется адсорбция. В других работах толщину адсорбционных слоев определяли различными методами (см. обзор работ в [1]). На основании проведенных исследований были сделаны выводы о структуре адсорбционного слоя, которые сводятся к следующему.

Толщина слоя и конформация макромолекул в нем определяются числом точек контакта с поверхностью, которое больше при малых концентрациях растворов и степенях насыщения поверхности. По мере увеличения концентрации раствора происходит перестройка структуры адсорбционного слоя и соответственно меняются конформации цепей адсорбированных молекул, в результате чего можно считать, что при насыщении слой образован статистически свернутыми клубками и является по отношению к этим клубкам мономолекулярным [1]. Все рассуждения о структуре адсорбционного слоя носят качественный характер. Ни в одной из работ, посвященных

исследованию конформаций макромолекул в адсорбционном слое, не рассматривается изменение конформаций самих макромолекул с изменением концентрации раствора, т. е. для разных точек изотерм. Нужно отметить, что большинство экспериментальных работ по исследованию адсорбции полимеров проведено с использованием разбавленных растворов полимеров, когда можно пренебречь межмолекулярным взаимодействием в растворах. Однако и в этом случае, как видно из изложенного выше, нельзя пока сделать однозначные выводы о влиянии различных факторов на адсорбцию полимеров и структуру адсорбционных слоев.

Обращает на себя внимание и то, что основы теории адсорбции полимеров развиты в период, когда экспериментальных данных было слишком мало. Поэтому в ряде работ для описания адсорбции полимеров были прежде всего предприняты попытки применить классические уравнения, выведенные для низкомолекулярных систем, но только для некоторых полимерных систем они оказались неприемлемыми.

Статистические теории адсорбции полимеров были развиты в работах Симхи [11, 12], Гиллиланда и Гутофа [13], Силберберга [14—17], Хуве [18—20] и др. Эти теории, подробно рассмотренные в [1], внесли существенный вклад в понимание механизма адсорбции и предсказание адсорбционного поведения полимеров. Вместе с тем нельзя выделить какое-либо универсальное уравнение изотермы адсорбции. Многие данные нельзя правильно описать ни одним из предложенных уравнений.

Все это указывает на сложность и многообразие явлений, сопровождающих адсорбцию.

В настоящей главе мы рассмотрим дальнейшее развитие, которое статистические и термодинамические представления об адсорбции получили за последние годы. Мы сочли нецелесообразным в данной монографии рассматривать предшествующее развитие теорий, качественные выводы из которых были сделаны выше, поскольку эти теории подробно проанализированы нами ранее [1].

1.2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ

До сих пор одним из центральных вопросов теории адсорбции является конформация адсорбированных цепей. В ряде работ, подробно рассмотренных ранее [1], были развиты представления об адсорбции в виде последовательностей сегментов, связанных с поверхностью, и петель, простирающихся в раствор. Методами статистической термодинамики на основе существующих теорий растворов полимеров были вычислены длины последовательностей и петель в зависимости от основных параметров полимерной цепи. В большинстве случаев для проведения расчетов

использовали упрощенные модели, не учитывающие реальное поведение макромолекул в растворах, и поэтому, несмотря на достаточно сложный математический аппарат, полученные теоретически распределения плотности сегментов полимерной цепи вблизи поверхности позволили только качественно описать это распределение.

1.2.1. Теория Лала—Степто

Существенным улучшением модели адсорбированных последовательностей сегментов и петель явились работы, проведенные Лалом и Степто [21—23].

В отличие от предшествующих теорий для приближения к реалистическому поведению адсорбированной цепи здесь проводится учет исключенного объема для цепи, взаимодействующей с поверхностью, а также рассмотрено влияние природы растворителя, проявляющееся в его взаимодействии с сегментами полимерной цепи и местами на поверхности адсорбента. Рассмотрен, однако, случай изолированной цепи. В основу кладется модель цепи на тетраэдрической решетке, в которой места в решетке могут быть заняты либо сегментами цепей, либо молекулами растворителя. Расчет конформаций цепей на решетке проводится методом Монте-Карло путем последовательного генерирования различных конформаций. Генерируются гомогенные марковские последовательности с вероятностями одношагового перехода P_{ij}, взятыми таким образом, что полученный набор конформаций характеризуется больцмановским распределением в пределах достаточно длинной последовательности. Генерируемые конформации отличаются по своей энергии, и если изменение энергии при генерировании новой конформации $U \leqslant 0$, то эта конформация принимается, если же $U > 0$, то новая конформация принимается с вероятностью $\exp(-U/kT)$ и отвергается с вероятностью $1 - \exp(-U/kT)$. Если новая конформация отвергнута, предшествующая («текущая») конформация рассчитывается снова. Для этого случая можно записать

$$P_{ij} = 1 \text{ для } U_j \leqslant U_i,$$
$$P_{ij} = \exp(-U_j/kT)/\exp(-U_i/kT) \text{ для } U_j > U_i. \quad (1.1)$$

Начальная конформация выбирается произвольно как любая разрешенная конформация. Как сказано выше, в последовательность конформаций цепи на решетке включаются те, энергия которых U' либо меньше, либо равна энергии предшествующей конформации U. Иначе говоря, выбирается случайное число x между 0 и 1 и сравнивается с величиной

$$r = \exp(-U'/kT)/\exp(-U/kT). \quad (1.2)$$

Если $r \geqslant x$, то каждая новая конформация присоединяется к последовательности конформаций, чем может быть построена последовательность любой длины.

В предшествующих работах не учитывалась заторможенность

внутреннего вращения. В развиваемой модели предполагается, что переход от одной конформации к другой происходит как последовательность изменений вращательных положений только небольшого числа последовательно соединенных связей (в данном случае четырех) при условии, что остальная часть цепи не претерпевает изменений. Положение этой переходной области в молекуле предполагается по своей природе стохастическим. Четыре связи — это минимальное число, которое может быть использовано для генерирования всех возможных конформаций цепей на тетраэдрической решетке.

При вычислении методом Монте-Карло учитывались только те конформации, в которых макромолекула взаимодействовала с поверхностью. Цепь при этом описывается тремя энергетическими параметрами, характеризующими переход от транс- к гош-конформациям с разностью энергий $\Delta\varepsilon_g$. Известно, что гош-конформация имеет более высокую энергию и данный параметр отражает разность энергий. В решетке учитываются энергии, отвечающие углам между группами из трех или четырех связей: 0°, +120° и —120°.

Основным недостатком модели [21], на наш взгляд, является исходная посылка расчетов конформаций адсорбированной цепи, заключающихся в том, что один конец цепи предполагается постоянно закрепленным в плоскости адсорбента («якорные» звенья). Такая посылка является малообоснованной и в других случаях [23] авторами не вводится.

Нормальные условия исключенного объема для решеточной цепи, а именно — исключение множественных заселений одного места в решетке, были автоматически включены в программу расчетов конформаций [23]. В дополнение учитывалось взаимодействие сегментов на ближайших соседних местах с помощью теории Флори

$$\Delta\varepsilon_{1\,2} = \varepsilon_{1\,2} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{1\,1} + \varepsilon_{2\,2}). \tag{1.3}$$

В предложенной модели растворитель и сегмент, занимающий смежные места, имеют энергию $\varepsilon_{1\,2}$, молекулы растворителя в решетке — $\varepsilon_{1\,1}$ и смежные сегменты — $\varepsilon_{2\,2}$. Таким образом, при изменении конформации сегмент переходит на место, соседнее с другим сегментом, причем рвутся два контакта сегмент — растворитель и образуются контакты растворитель — растворитель и сегмент — сегмент с общим изменением энергии — 2 $\Delta\varepsilon_{1\,2}$. Для цепи на тетраэдрической решетке число возможных несвязанных ближайших соседей по отношению к данному сегменту цепи равно двум. Отсюда для бесконечной цепи и случайного расположения на решетке как сегментов, так и молекул растворителя величина $2\,\Delta\varepsilon_{1\,2}/kT$ может быть приравнена к χ, обычному параметру взаимодействия Флори — Хаггинса.

Предполагается, что и адсорбция имеет место только при отрицательных значениях энергии адсорбции

$$\varepsilon_s = \varepsilon_{2\,s} - \varepsilon_{1\,s}. \tag{1.4}$$

Вычисления были проведены для $\Delta\varepsilon_g = 0$ и $\Delta\varepsilon_{1\,2} = 0$, т. е для цепи со свободным вращением и адсорбции из атермического раствора. Для численных вычислений использовались значения энергий сегмент — поверхность 0,5 и 0,9 kT и цепи из числа сегментов $n + 1$, равных 31, 51, 76 и 101, соответствующие 30, 50, 75 и 100 связям.

Проведенные расчеты позволили определить среднюю долю адсорбированных сегментов p как функцию энергии адсорбции ε_s/kT для цепи из 100 сегментов [21], а также среднюю максимальную толщину слоя $\langle\delta_m\rangle$. Величина $\langle\delta_m\rangle$ выражается в единицах расстояния между двумя плоскостями в решетке, равном $\sqrt{2}\,l/\sqrt{3}$, где l — скелетная длина связи.

Общей тенденцией изменения конформаций в адсорбционном слое является то, что доля связанных сегментов растет и толщина слоя уменьшается при увеличении энергии связи сегмента с поверхностью [23]

Изменения p и $\langle\delta_m\rangle$ с длиной цепи выражены более существенно для случаев слабой адсорбции; p и $\langle\delta_m\rangle$ менее чувствительны к длине цепи, чем к энергии адсорбции.

Из расчетов следует, что при $\varepsilon_s/kT = -0,9$ адсорбированная молекула плотно укладывается на поверхности, причем незначительный рост p и уменьшение $\langle\delta_m\rangle$ с длиной цепи указывают на увеличение приспособляемости цепи к поверхности с ростом длины цепи

Применение для описания конформации адсорбированных макромолекул известной схемы адсорбированных последовательностей и петель, отличающейся учетом наличия несвязанных хвостов, позволяет оценить изменение средней длины последовательностей, петель и хвостов в единицах числа сегментов, $\langle L_t\rangle$, $\langle L_l\rangle$, $\langle L_e\rangle$ как функцию энергии адсорбции и показать, что $\langle L_t\rangle$ и $\langle L_l\rangle$ с энергией адсорбции изменяются несущественно (длина последовательностей растет, размер петель падает с увеличением энергии адсорбции).

Изменения $\langle L_e\rangle$ выражены более заметно, по крайней мере для слабой адсорбции, где толщина адсорбированного слоя определяется длиной хвостов При $\varepsilon_s/kT = -0,8$ $\langle L_e\rangle$ вдвое больше, чем $\langle L_l\rangle$, для всех длин цепей Для слабой адсорбции наблюдается пропорциональность между длиной цепи и длиной хвоста.

Анализ распределения размеров последовательностей и петель показывает, что оно очень узкое, а для хвостов — широкое.

Величины $\langle L_t\rangle$, $\langle L_l\rangle$ и $\langle L_e\rangle$ могут быть использованы для определения «средней адсорбированной цепи», т. е. цепи, обладающей этими характеристиками.

Если такие величины известны, число последовательностей и петель может быть определено [23].

Пусть m — число последовательностей, которое может быть найдено из уравнения

$$m\langle L_t\rangle + (m-1)\langle L_l\rangle + 2\langle L_e\rangle = n + 1. \qquad (1.5)$$

Одновременно доля связанных сегментов

$$p = m \langle L_t \rangle/(n+1). \qquad (1.6)$$

Таким образом, величины m и p совместно с $\langle L_t \rangle$, $\langle L_l \rangle$ и $\langle L_e \rangle$ определяют конформационные характеристики «средней» адсорбированной цепи. Расчеты этих величин проведены для разных n и ε_s/kT

Размер и форма адсорбированной цепи могут быть рассмотрены также через среднеквадратичные размер молекулы $\langle h^2 \rangle$ и радиус вращения $\langle r^2 \rangle$.

Отношение $\langle h^2 \rangle/\langle r^2 \rangle$ для адсорбированной цепи и цепи со свободным вращением в растворе зависит от величины n. Вычислены также величины α_r^2 как $\langle h^2 \rangle/\langle h_0^2 \rangle$, где $\langle h_0^2 \rangle$ — невозмущенные размеры в растворе. Из величин α_r^2 следует значительное растяжение цепей на поверхности.

Результаты расчетов позволяют описать также плотность распределения сегментов по толщине слоя для разных энергий адсорбции.

Для $\varepsilon_s = 0{,}5\ kT$ плотность сегментов мало меняется в первых слоях вблизи поверхности, затем медленно падает. Для сильных взаимодействий наблюдается начальное резкое падение плотности и затем сильное замедление.

Для случая адсорбции из неатермического раствора принята модель «якорно» закрепленной цепи и значения $\Delta\varepsilon_g = 1{,}0\ kT$ и $\varepsilon_s = -0{,}5\ kT$ [21]. Расчеты проведены для цепи, состоящей из 100 сегментов.

Были рассчитаны величины $\langle h^2 \rangle$, $\langle r^2 \rangle$, p и $\langle \delta \rangle$. Расчеты показали, что для хороших растворителей ($\Delta\varepsilon_{1\,2}/kT = 0{,}50$ и $0{,}00$) молекулы находятся на поверхности в растянутом состоянии. В случае плохого растворителя конформация цепи близка к конформации клубка. Расчет показывает, что средняя доля адсорбированных сегментов возрастает при ухудшении растворителя, а толщина слоя уменьшается.

В предположении «якорной» модели схематически конформации адсорбированных цепей могут быть представлены на рис. 1.1 [21], а плотность распределения сегментов — на рис. 1.2 [21]. Рисунок представляет конформацию как высоту каждого сегмента над поверхностью в одномерном изображении.

Как видно из рис. 1.1, в присутствии хорошего растворителя ($\Delta\varepsilon_{1\,2}/kT = 0{,}5\ kT$) имеется четкая тенденция к образованию длинных последовательностей в начальной части цепи и большой доли неадсорбированных сегментов в хвостах. Образование петель менее предпочтительно, и лишь немногие конформации содержат более чем

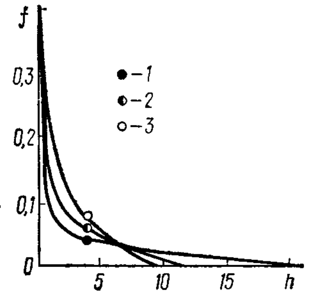


Рис. 1.1. Рассчитанная средняя доля сегментов в каждом последовательном слое над поверхностью адсорбента при $\Delta\varepsilon_1$ равном 0,5 (*1*); 0,0 (*2*) и — 0,5 kT (*3*).

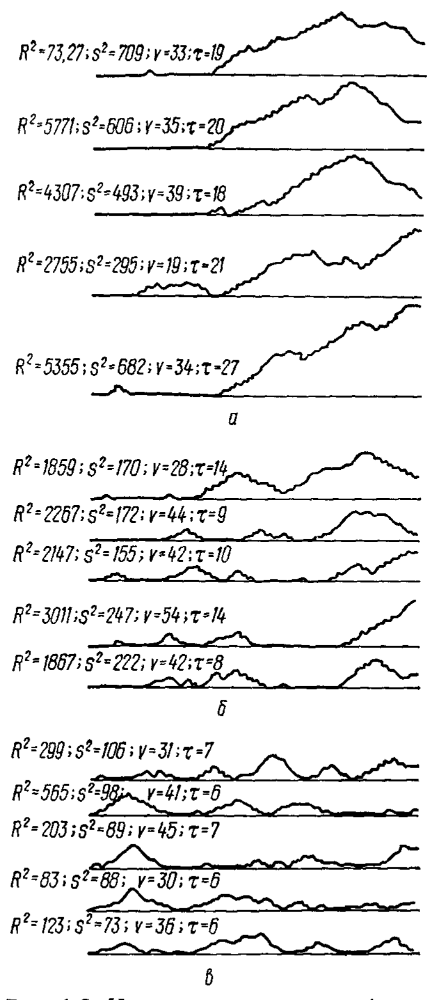


Рис. 1.2. Некоторые типичные конформации, встречающиеся с высокой частотой в определениях методом Монте-Карло при $\Delta\varepsilon_1$ равном 0,5 (*а*); 0,0 (*б*) и —0,5 kT (*в*).

две петли. Очень часто конфигурация состоит из связанной последовательности и хвоста.

В хорошем растворителе отталкивание сегментов вместе с положительным значением параметра $\Delta\varepsilon_g$ приводит к растянутому жесткому состоянию цепи. Такое состояние индуцирует кооперативный эффект среди сегментов, ведущий к образованию последовательностей, смежных с «якорными» участками. Этот эффект приводит также к появлению групп неадсорбированных сегментов, следующих за адсорбированной последовательностью. Длинные последовательности и хвосты в системе с $\Delta\varepsilon_{1\,2}/kT = 0{,}5$ могут рассматриваться как проявление кооперативного эффекта. Отсутствие петель может быть приписано большой энергии, необходимой для изгибания молекул.

В плохом растворителе наибольшая вероятность большего взаимодействия сегментов друг с другом и с поверхностью. В этом случае молекулы находятся в состоянии плотно свернутого клубка с большим числом сегментов, связанных с поверхностью. Здесь неизбежно наличие относительно большого числа петель.

Представления Лала — Степто были изложены здесь достаточно подробно, поскольку их следует рассматривать как существенный шаг вперед в теоретическом описании адсорбции, несмотря на то что модель развита для изолированной цепи.

Следует отметить, что на основе расчетов конформаций авторами с помощью компьютера был сделан кинофильм, показывающий поведение макромолекул вблизи границы раздела и на поверхности. Этот фильм был продемонстрирован Р. Степто во время Микросимпозиума ИЮПАК по межфазным явлениям в Праге в 1976 г. Фильм характеризует конформации молекул в динамическом равновесии

адсорбции и десорбции и ясно показывает, как при слабой адсорбции молекула часто покидает поверхность и принимает конформацию, типичную для молекулы в растворе. При более сильной адсорбции молекула держится ближе к поверхности и принимает растянутую конформацию. Автор присутствовал при первой демонстрации фильма и должен сказать, что наглядность изображения не только производит сильное впечатление (даже эмоциональное), но и позволяет лучше представить реальную картину адсорбции. Рисованный фильм, характеризующий поведение макромолекул при адсорбции, был получен также автором работы [24].

1.2.2. Теория Хуве

Другим фундаментальным подходом к теоретической оценке плотности распределения сегментов в адсорбционном слое как функции расстояния от поверхности адсорбента является развитый Хуве [25—26]. Его расчеты были проведены для единичной адсорбированной цепи, состоящей из n сегментов в предположении, что размер петель является достаточно большим; Хуве, однако, не учитывал эффект исключенного объема.

Число сегментов на расстоянии нормально от поверхности между z и $z + dz$ определяется как $n\rho(z)\,dz$, где $\rho(z)\,dz$ — нормализованная функция распределения плотности сегментов. Расчет, проведенный для одномерной решетчатой модели, дает следующий результат [25]:

$$\rho(z) = 4\pi^{1/2}\beta_1 c \exp[-4\beta_1 z(-\lambda)^{1/2}](1 + S_{-1/2} + S_{\frac{\quad}{2}})^{-1}, \qquad (1.7)$$

где β_1 определяется условием

$$\beta_1^2 = 2\langle h_0^2\rangle/3n. \qquad (1.8)$$

Здесь $\langle h_0^2\rangle$ — среднеквадратичное расстояние между концами свободной цепи в отсутствии объемных эффектов; c — константа, характеризующая жесткость цепи; λ — множитель Лангранжа; $S_{-1/2}$ и $S_{-3/2}$ — функции λ и размера петель. Этот результат справедлив для $h > \delta$, где δ — эффективная толщина слоя сегментов, адсорбированных на поверхности. Как видно, $\rho(z)$ является экспоненциальной функцией z для случая большого размера петель и слабой адсорбции. При сильной адсорбции средний размер петель будет мал и петли не будут Гауссовыми цепями. В этом случае распределение будет зависеть от специфических взаимодействий, различных для разных цепей. С точки зрения выбранной модели существует резкое падение плотности распределения на расстояниях от поверхности, превышающих эффективную толщину сегмента $z = \delta$. В адсорбционном слое вблизи поверхности ($0 < z < \delta$) уравнение (1.7) не применимо, доля связанных сегментов дается другим соотношением и плотность $\rho_a = p\delta^{-1}$, где

$$p = (1 + S_{-3/2})(1 + S_{-1/2} + S_{-3/2})^{-1}. \qquad (1.9)$$

Плотность сегментов в растворе на расстоянии $z = \delta$ дается уравнением

$$\rho(\delta) = K(1 + S_{-1/2} + S_{-3/2})^{-1}, \qquad (1.10)$$

где K — численный коэффициент. Сравнение этого уравнения с уравнением (1.7) показывает, что при $z = \delta$ плотность падает.

Для реальной цепи, более жесткой, чем взятая для расчетов, существенное падение плотности будет происходить тем сильнее, чем жестче цепь. Это находится в соответствии с ожидаемым, так как должен существовать компромисс между случайным распределением сегментов во всех слоях и возможно большим заполнением первого слоя, в котором реализуется притяжение.

Хуве [25] осуществил также расчет конформаций с учетом жесткости полимерной цепи. Параметр жесткости вводится в расчет числа блужданий цепи по трехмерной решетке в виде фактора ω, если шаг по решетке сделан в том же направлении, как предыдущий; если шаг сделан в любом из четырех направлений, перпендикулярных к предыдущему, этот фактор равен 1.

Фактор $\omega = \exp(-U/kT)$, где U — разность между энергиями конформаций, где две последующие связи лежат в том же направлении и где они перпендикулярны друг другу. Если U/kT уменьшается, ω и, следовательно, жесткость цепи возрастает. В пределе, когда U/kT стремится к бесконечно большому отрицательному значению, цепь является жесткой и стержнеобразной. Для случая, когда первый шаг по решетке начинается на границе раздела, находится статистическая сумма для единичной цепи. Большая статистическая сумма для цепи, одним концом фиксированной на границе раздела, равна

$$\Theta(s) = |E|^{-1}\left[\{(\lambda - s\omega)^{-1} + s(1 - s\omega\lambda)^{-1}\}\, 4s^2 t + \{s + s^2(\lambda - s\omega)^{-1} + s(1 - s\omega\lambda)^{-1}\}\{1 + (2 - \omega)st\} \times (1 - \lambda)^{-1}\right], \qquad (1.11)$$

где $s = \exp(\mu/kT)$, $|E|$ — функция ω, s, t и λ, где μ — химический потенциал мономерного звена при равновесном распределении n-меров, связанных с поверхностью только одним концом, $t = \exp(-\varepsilon_s/kT)$, где ε_s — энергия адсорбции (необходимое условие для адсорбции $\varepsilon_s < 0$, т. е. $t > 1$), λ — множитель. Из этого уравнения находится среднее число связей в цепи

$$\langle N \rangle = \partial \ln \Theta / \partial \ln s \qquad (1.12)$$

и среднее число связей, адсорбированных на границе раздела $\langle N_s \rangle = \partial \ln\Theta/\partial \ln t$. Тогда на расстоянии k от поверхности среднее число сегментов в слое $\langle N_s^k \rangle = [\partial \ln\Theta/\partial \ln n]$, где n —показатель полинома в функции, описывающей Θ. Расчеты показывают, что для малых λ плотность сегментов резко падает с удалением от поверхности, при этом большинство сегментов адсорбировано в первом слое. Только если λ приближается к 1, плотность сегментов вблизи по-

верхности становится заметной. В пределе при $\lambda = 1$ плотность сегментов вблизи границы раздела максимальна и постоянна для всех слоев. Критические значения t для адсорбции в этом случае определяются соотношением

$$t = (\omega + 4)^2 (\omega^2 + 6\omega + 12)^{-1}. \qquad (1.13)$$

Таким образом, если раньше автор работы [25] вводил для Гауссовой цепи параметр гибкости C, его было трудно определить количественно. Введение модели, в которой гибкость цепи учитывается параметром ω, составляет преимущество рассмотренного подхода. Для адсорбированной цепи, представляющей собой последовательность адсорбированных сегментов и петель, соблюдается соотношение

$$\Theta = \Theta_t \Theta_l = 1, \qquad (1.14)$$

где Θ — большая статистическая сумма, являющаяся функцией отношения активностей адсорбированной и свободной цепей, а Θ_t и Θ_l — большие статистические суммы для последовательностей и петель. Можно показать, что

$$\begin{aligned} \Theta_t &= (\omega + 2)\, st\, [1 - (\omega + 2)\, st]^{-1}, \\ \Theta_l &= 4s\, (\lambda - s\omega)(1 - s\omega\lambda)^{-1} (\omega + 2)^{-1}. \end{aligned} \qquad (1.15)$$

Вместе с тем Хуве [26] подчеркивает нереалистичность выбранной им модели, как и всех других, ранее рассмотренных моделей. Однако он делает важное заключение о том, что резкое подразделение на поверхностный и диффузный слой является искусственным. На практике плотность как функция расстояния будет зависеть от конкретных конформаций цепей. К сожалению, толщина слоя не может быть точно определена экспериментально, независимо от теоретических предпосылок. Обычно заранее предполагается определенный профиль плотностей, после чего происходит вычисление средней толщины слоя.

Как отмечает Хуве, при таких расчетах нельзя игнорировать эффекты исключенного объема, которые обязательно имеют место в реальных системах как результат межцепного взаимодействия. Можно, однако, принять, что в диффузном слое за границей раздела эффекты исключенного объема будут несущественными, если объемная доля сегментов будет намного ниже, чем на границе раздела.

1.2.3. Другие теории

Рассмотренные выше функции распределения содержат параметры, которые для реальных систем практически невозможно оценить. Несмотря на это, в ряде других работ проводилось моделирование функций распределения сегментов.

Гоффман и Форсман [27] сделали попытку оценки параметров функции распределения на основе теории растворов полимеров

Флори — Хаггинса. Ими был проведен анализ распределения Гаусса и Хуве [25] и предложена двойная Гауссова модель вида

$$\rho = \rho_0 [\exp\{-B^2(x^2+y^2)/\alpha_{xy}\}] \times$$
$$\times [A\exp\{-z^2/B\} + (1-A)\exp\{-z^2/C^2\}], \qquad (1.16)$$

где ρ— плотность сегментов; α_{xy} — фактор расширения для цепей в направлении x и y; z — расстояние, нормальное к поверхности; x, y — расстояния, параллельные поверхности; A, B, C — независимые параметры модели. В z-направлении, перпендикулярном к поверхности, модель может быть сведена к Гауссовому распределению при $A = 0$ и близка к распределению Хуве для $B > C$.

Была предложена также функция вероятности плотности распределения для радиуса инерции, которую использовали для представления конфигурационной энтропии как составляющей свободной энергии адсорбированных молекул. Для нахождения параметров функции распределения на основе минимизации свободной энергии на границе раздела фаз использован числовой алгоритм. Однако реализация расчетов сильно затруднена и требует очень большого объема вычислений.

Статистический метод нахождения плотности распределения сегментов для «якорно» связанной цепи был предложен в работе [28].

Лакс [29] рассмотрел конфигурационное поведение изолированной полимерной молекулы с точки зрения влияния на него взаимодействия с растворителем. На необходимость такого учета указывал еще Силберберг [14], показавший теоретически, что влияние растворителя и концентрации может вызвать значительные конформационные изменения. Лакс провел расчеты конформаций методом генерирования случайных самоизбегающих блужданий на решетке в присутствии взаимодействующего жесткого барьера Были получены зависимости среднеквадратичного расстояния между концами цепи $\langle h^2\rangle$ для разных чисел сегментов n при различных величинах энергии адсорбции и среднего и среднеквадратичного расстояния от конца цепи до поверхности $\langle h_Z\rangle$. Последние величины, как показывают расчеты, с учетом влияния взаимодействия с растворителем имеют большие значения. Среднее максимальное значение величины $\langle h_Z\rangle$ возрастает с уменьшением энергии адсорбции. Были рассчитаны также средние числа сегментов на поверхности как функция энергии адсорбции, показывающие насыщения при больших энергиях ($\varepsilon > 2{,}2\ kT$).

Влияние исключенного объема на конформации адсорбированных полимеров рассмотрено также в работе [30] в предположении, что плотность адсорбированных молекул высока и однородна, что на поверхности происходит частичное перекрывание молекул и их взаимодействие. Найдено выражение для критического значения свободной энергии адсорбированных сегментов

$$F_c = F_c^0(1 + 6nvz_0)/(l^2 + \ldots), \qquad (1.17)$$

где F_c^0 — критическая свободная энергия адсорбции сегмента в Θ-точке; n — общее число адсорбированных сегментов; l — длина

связи; z_0 — интервал действия адсорбционного потенциала и v — исключенный объем

$$v = (^1/_2 - \chi/V_2^2)\,V_1, \qquad (1.18)$$

где χ — параметр взаимодействия; V_2 и V_1 — объемы сегмента и молекулы растворителя.

Средняя толщина адсорбционного слоя

$$\delta\,(\geqslant z_0) = \delta_0\,(1 + 6nvz_0)/l^2, \qquad (1.19)$$

где δ — средняя толщина в Θ-точке.

В последние годы Хесселинком была развита модель структуры адсорбционного слоя [31, 32], согласно которой адсорбционный слой состоит из плотного первого слоя, на границе которого происходит скачкообразное изменение плотности сегментов, и рыхлого слоя обращенных в объем раствора хвостов и петель.

Хесселинк [31] определил для кубической решетки распределение звеньев в макромолекуле, адсорбированной своим концом (в «хвосте» из L_l-сегментов) и в петле (адсорбция двумя концевыми группами) методом, близким к развитому Хуве [20].

Для случая распределения сегментов в молекуле, закрепленной «хвостом», получена функция [31].

$$\rho_1(x) = 6\,(L_l l^2)^{-1} \int\limits_x^{2x} \exp(-\,3t^2/2L_l l^2)\,dx, \qquad (1.20)$$

где x — расстояние от поверхности.

Распределение сегментов в петле имеет вид

$$\rho_2(x) = 12x\,(L_l l^2)^{-1} \exp\{6x^2/L_l l^2\}. \qquad (1.21)$$

Из этих уравнений может быть найдено среднеквадратичное расстояние сегментов от поверхности. Для цепи, закрепленной одним концом, $\langle x^2\rangle = 7/18\ L_l l^2$, и для цепи, закрепленной двумя концами, $\langle x^2\rangle = 1/6\ L_l l^2$. Этот расчет показывает, что петля только в $\sqrt{7/3}$ раз более плотно сжата на поверхности, чем «хвост» из того же числа сегментов. Такое распределение может быть применено и для цепи, адсорбированной несколькими петлями, если число сегментов в каждой петле одинаково. Подробно этот вопрос рассмотрен Хесселинком в работе [32], где дан статистический анализ изменения конформационных свойств адсорбированных макромолекул при приближении к непроницаемой поверхности.

Был проведен расчет функции распределения для адсорбции молекул сополимеров, в которых распределение петель по размерам определяется распределением длин последовательностей разных звеньев. Кривая распределения для случая многих петель является менее крутой, чем для распределения в случае только одной петли. Существенно, что для случая адсорбции одной петлей при адсорбции сополимера плотность в непосредственной близости от поверхности ниже, чем на определенном удалении от нее. Это связано с тем, что

в гомополимере может быть сорбирован любой сегмент, а в сополимере — только способный к взаимодействию.

Далее Хесселинком рассмотрена конфигурационная свободная энергия хвостов, петель и мостиков, образованных макромолекулами между частицами, в связи с рассмотрением проблемы стабилизации коллоидных частиц и поведения макромолекул между двумя адсорбирующими плотностями. Рассмотрен случай приближения друг к другу двух частиц, покрытых адсорбированными молекулами, когда адсорбционные слои должны взаимопроникать. При этом будет изменяться распределение плоотности сегментов в хвостах и петлях по мере сближения двух поверхностей [33].

В работе [34] предполагается, что плотность сегментов убывает с расстоянием от поверхности, причем эффективная плотность адсорбционного слоя связана со средним размером петель таким же образом, как изменение плотности сегментов $\rho(x)$ свободного клубка с расстоянием от его центра тяжести зависит от числа сегментов в макромолекуле, т. е. предполагается $\rho(x) = \rho_{эф}$ при $x = \delta$ (δ — толщина слоя), что является грубым приближением, так как распределение плотности сегментов в растворе является Гауссовым, а в адсорбционном слое в большинстве случаев — экспоненциальным.

Теоретические расчеты распределения плотности сегментов и толщины слоев существенны для описания процессов стабилизации дисперсных частиц полимерами или их флокуляции. Эти проблемы связаны со структурой адсорбционного слоя [33, 35—37].

В основе этих работ лежит положение об адсорбционном взаимодействии макромолекул с двумя плоскими пластинами.

Используя простую модель макромолекул, адсорбированных на двух параллельных плоскостях площадью A и разделенных расстоянием d, можно вычислить результирующее давление, действующее на пластины в результате отталкивающего действия, связанного с конфигурационной энтропией [36].

При этом, пренебрегая адсорбцией полимера на поверхности, статистическими методами проводится расчет конформаций цепи длиной L, начинающейся в точке a на поверхности и кончающейся в точке a' в зазоре между двумя пластинами. Из выражения для статистической суммы такой цепи могут быть найдены значения свободных энергий и из них величины действующих давлений. Для случаев плоскостей, далеко отстоящих друг от друга («короткие» полимерные цепи) и близко расположенных друг к другу (длинные цепи), находятся соответственно уравнения (где c — коэффициент):

для $\frac{2La}{3d^2} \ll 1$

$$P = -\frac{1}{A}\cdot\frac{\partial F}{\partial d} = \frac{kT}{Ad}\left[1 + \frac{2}{\pi^{1/2}}\left(\frac{2Lc}{3d^2}\right)^{1/2}\right], \qquad (1.22а)$$

для $\frac{2La}{3d^2} \gg 1$

$$P = \frac{kT}{Ad}\left[\frac{4\pi a^2 L}{3d^2} + 1 \ldots\right] \qquad (1.22б)$$

Эти теоретические результаты показывают, что полимер, адсорбированный на поверхности, может стабилизировать коллоидные частицы благодаря отталкивающему действию в результате энтропийного фактора

Наоборот, флокуляция будет происходить в случае сильной адсорбции полимерных сегментов на поверхности коллоидных частиц.

1.2.4. Изотерма адсорбции компактных макромолекул

В рассмотренных выше работах не затрагивался вопрос об изотермах адсорбции, который в предшествующие годы был предметом тщательных исследований [1]. Новым в этом направлении является проведенная Силбербергом попытка вывести уравнение адсорбции для компактных макромолекул, к которым относятся биополимеры, существующие в растворе в виде плотных самоагрегированных глобул [38]. При этом принимается, что электростатические эффекты, специфические для данных систем, имеют вторичное значение по сравнению с большим размером макромолекул (для случаев высокой ионной силы раствора и достаточного разделения зарядов в молекуле). Для этого рассматривается компактная («кубическая») макромолекула, объем которой в P раз больше объема молекулы растворителя. В трехмерной решетке такая макромолекула занимает P мест. Если каждое место в решетке имеет C_B соседей в объеме C_S на поверхности, то сама макромолекула в своей естественной свернутой конформации характеризуется числом взаимодействий

$$PC_B/2 - (P - 1) - P_S(C_B - C_S)/4, \qquad (1.23)$$

где P_S — число сегментов на поверхности компактной молекулы. При адсорбции Z из P_S внешних сегментов связывается с поверхностью. Тогда для кубической молекулы она будет простираться от поверхности в объем на $1/p = P/Z$ слоев, образующих поверхностную фазу, из которых только первый находится в прямом контакте с поверхностью, но все $(1/p)$ слои имеют одинаковую концентрацию полимерных сегментов (в отличие от адсорбции обычных гибких цепей).

Если на поверхности есть M^S мест и N_p^S и N_0^S молекул полимера и растворителя образуют поверхностную фазу, то

$$(1/p)\,M^S = N_0^S + PN_p^S. \qquad (1.24)$$

Если в системе имеется N_p^T полимерных молекул и N_0^T молекул растворителя, то объемная фаза содержит молекул полимера $N_p = N_p^T - N_p^S$ и растворителя

$$N_0 = N_0^T - N_0^S = N_0^T - (1/p)\,M^S + PN_p^S. \qquad (1.25)$$

Введем определение $\Theta = ZN_p^S/M^S$ и $\Phi^* = PN_p/(N_0 + PN_p)$ как степени заполнения поверхности и объема. Эти величины при заданных M^S, N_p^T и N_0^T являются функцией только N_p^S.

Если за исходное состояние принять несмешанную чистую полимерную фазу из N_p^T молекул и фазу растворителя из N_0^T молекул в контакте с M^S местами, то число различных конфигураций при смешении в контакте с поверхностью, при условии, что все конфигурации имеют одинаковую энергию, будет

$$\Omega(N_p^S, M^S, N_p^T, N_0^T) = [M^S/PN_p^S]^{N_p^S} [M^S/(M^S - ZN_p^S)]^{(1/p)M^S - PN_p^S} \times$$
$$\times [(Z/P)^{(Z-1)} [(P - Z)/P]^{(P-Z)}]^{N_p^S} \times$$
$$\times [(N_0 + PN_p)/PN_p]^{N_p} [(N_0 + PN_0)/N_0]^{N_0}. \qquad (1.26)$$

Для случая различия конфигураций по их энергии, т. е . когда энергии контактов полимер — полимер, растворитель — растворитель и полимер — растворитель различны, можно определить изменение энергии при смешении макромолекул с растворителем в присутствии поверхности

$$\Delta U/kT = \chi (C_p Z/C_B P)(PN_p) N_0/(N_0 + PN_p) + \chi [(C_p - 1) Z/C_B P] \times$$
$$\times (PN_p^S) N_0^S/(N_0^S + PN_p^S) - \chi_S (Z/C_{SB}P)(PN_p^S), \qquad (1.27)$$

где χ — обычный параметр Флори — Хаггинса, а χ_S — параметр, характеризующий адсорбцию гибкой молекулы.

Исходы из этих посылок находится статистическая сумма, определяемая максимумом производной $\Omega \exp(-\Delta U/kT)$, по единственной свободной переменной N_p^S:

$$\delta \ln [\Omega \exp(-\Delta U/kT)]/\delta N_p^S = 0. \qquad (1.28)$$

В окончательном виде отсюда получается выражение для изотермы адсорбции

$$\ln(\Theta/\Phi^*) = P \{\ln(1 - \Theta)/(1 - \Phi^*) + P \ln p + (1 - p) \ln(1 - p) +$$
$$+ (p\chi/C_B) [C_p (1 - 2\Phi^*) - (C_p - 1)(1 - 2\Theta)] + p\chi_S/C_{SB}\}. \qquad (1.29)$$

Сопоставление теоретических изотерм, построенных в координатах: число эквивалентных монослоев $\Theta/p = P^{1/3}\Theta$ от объемной доли полимера в растворителе позволяет сделать сравнение с адсорбцией гибких цепей и установить, что адсорбция компактных цепей больше, чем гибких, а доля полимера на поверхности $p = P^{-1/3}$ и доля покрытия поверхности Θ меньше, чем для гибких цепей. Следовательно, поверхностный слой является менее компактным. Расчет показывает также, что в этом случае возможность изменения конформации в поверхностном слое (разворачивание цепи) играет несущественную роль.

Однако в реальных системах для адсорбции заряженных и компактных макромолекул могут наблюдаться иные закономерности

[39]. Было показано, что из водных растворов адсорбция глобулярной полиметакриловой кислоты (ПМАК) практически не имеет места. Если для ПМАК в глобулярной, неионизированной форме адсорбция из водных растворов не наблюдается, то в случае ионизированной ПМАК [40] характер адсорбции будет определяться зарядом поверхности адсорбента (ζ — потенциалом его частиц). Так, в случае окиси алюминия и кварца их поверхности заряжены отрицательно, и адсорбция отрицательно заряженных макромолекул уменьшается. Таким образом, в данном случае определяющую роль в адсорбции могут играть электростатические эффекты, которые не описываются статистическими теориями адсорбции.

Сложность теоретического описания адсорбционного взаимодействия полимеров с поверхностью твердого адсорбента заключается в том, что в таких системах в процессе адсорбции протекает ряд взаимосвязанных явлений. В настоящее время установлено, что величина и характер адсорбции существенно зависят от образования агрегатов макромолекул и развития коагуляции дисперсной фазы [33, 41, 42]. С другой стороны, адсорбция полимера обусловливает установление нового равновесия агрегат — макромолекула, а также изменяет скорость коагуляции дисперсий. Вследствие такой корреляции однозначная интерпретация полученных экспериментальных данных в ряде случаев не представляется возможной.

Для теоретического установления механизма адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз необходимо рассматривать также кинетику всех процессов, происходящих при адсорбции макромолекул в дисперсиях, а именно: адсорбции, агрегации макромолекул, коагуляции дисперсной фазы. Такое рассмотрение, проведенное в работе [43], основано на кинетических уравнениях коагуляции дисперсий Смолуховского. Если рассматривать макромолекулы и их агрегаты как отдельные кинетические единицы, аналогичные коллоидным частицам, то кинетику агрегации макромолекул и кинетику адсорбции можно описать аналогичными уравнениями.

Решение получаемой при этом системы дифференциальных уравнений [43] аналитически получить невозможно, однако с помощью численных методов на ЭВМ представляется возможным раскрыть полную временную картину изменения числа макромолекул, частиц твердой фазы и их агрегатов, а также адсорбированных макромолекул в виде функции распределения микрообъектов по размерам. Так были получены функции распределения макромолекул, частиц дисперсной фазы и адсорбированных макромолекул по размерам, которые характеризуют установление равновесия между макромолекулами, частицами твердой фазы и их агрегатами во времени и позволяют проследить переход от начального к конечному равновесию.

1.2.5. Применение методов машинного эксперимента для расчета конформаций адсорбированных цепей

В последнее время для оценки конформаций адсорбированных полимерных цепей были широко использованы методы машинного эксперимента [26, 44—47].

Методом полного перебора, основанном на генерировании всех возможных N-звенных цепей, рассчитывались конфигурационные свойства олигомеров с последующей экстраполяцией к высокополимерам [45] Машинные эксперименты проведены для цепей с $N \leqslant 14$ на кубической решетке с четырьмя выборами, при этом энергия контакта участка цепи с поверхностью варьировала от 0 до 1,5 kT. Были вычислены число сегментов на поверхности, число возвращений к поверхности (число петель), величина нормали от конца молекулы к поверхности и квадрат этой величины, расстояние от поверхности до наиболее удаленного сегмента и расстояние между концами цепи. Машинные эксперименты показали, что при возрастании энергии адсорбции среднеквадратичное расстояние $\langle h_S^2 \rangle$ между концами сначала уменьшается и достигает минимума при $-\varepsilon/kT = 0{,}375$. Далее оно возрастает. Кривые зависимости числа петель от $-\varepsilon/kT$ проходят через максимум при $\varepsilon/kT = 0{,}75$. Таким образом, экстремальные значения различных свойств полимерной цепи наблюдаются при разных энергиях взаимодействия с поверхностью. Расчеты показали справедливость эмпирического соотношения $\langle \bar{h}_S^2 \rangle = \alpha N^{\gamma}$, где α и γ — константы. При $-\varepsilon/kT = 0{,}5$ γ близко к 1,30. При больших энергиях взаимодействия величина γ возрастает пока при $-\varepsilon/kT = 0{,}874$ не достигнет величины 1,47, характерной для двухмерных решеток (1,50). Этот факт свидетельствует о практически полной адсорбции полимера на поверхности при $-\varepsilon/kT = 0{,}875$. Показано, что при энергиях 0,75 kT и выше среднее расстояние наиболее удаленного атома цепи от поверхности меньше двух длин связей.

Были также оценены [44] средние квадраты расстояния между концами цепей $\langle h_S^2 \rangle$ и радиуса инерции $\langle r_S^2 \rangle$ и среднее число замкнутых цепей (не только начинающихся, но и оканчивающихся на поверхности). Конформационные характеристики вычислены для $N \leqslant 14$ при различных значениях $-\varepsilon/kT$. Показано, что для открытых цепей при $-\varepsilon/kT \to 0$ поверхностные эффекты не играют никакой роли, отношение $\langle r_S^2 \rangle / \langle h_S^2 \rangle$ для них 0,13, а показатель степени j равен 1,2. При увеличении $-\varepsilon/kT$ эти величины несколько изменяются и только при $-\varepsilon/kT \geqslant 1{,}6$ (критическое значение) $\langle r_S^2 \rangle / \langle h_S^2 \rangle$ резко падает. При этом олигомерная цепь практически полностью сорбируется на поверхности. Поведеиие замкнутых цепей подчиняется другой статистике. Для них $\langle r_S^2 \rangle / \langle h_S^2 \rangle \to 0{,}2$ при $N \to \infty$. Отмечается, что рассмотренные в машинных экспериментах

модели полезны также для получения информации об энтропийных эффектах, связанных со складыванием цепей в кристаллах, о роли конфигурационных эффектов в стабилизации коллоидных растворов и пр. Методом полного перебора конфигурации были рассчитаны также зависимости первого и второго моментов протяженности цепей, закрепленных одним концом на поверхности, от молекулярной массы (под протяженностью понимают максимальное расстояние между плоскостями, ограничивающими сегменты цепи) [47]. Расчеты проводили на тетраэдрической решетке с запретом самопересечений цепи для $N = 5—14$. Показано, что если среднюю протяженность представить в виде разложения $\langle x_N \rangle = AN^{\gamma} + BN^{\gamma-1} + \ldots - 1$, то асимптотическое значение γ адсорбированных цепей при $1/N \to 0$ равно 0,53, что несколько меньше соответствующей величины для цепей, не взаимодействующих с поверхностью (0,61). Средний квадрат радиуса инерции $\langle r_S^2 \rangle$, согласно расчетным данным, пропорционален $N^{1,27}$, т. е. показатель степени для адсорбированных цепей отличается от показателя, характерного для всех несамопересекающихся трехмерных цепей. Помимо средних характеристик получены различные функции распределения. Показано, что последние резко меняются, если вместо запрета самопересечений ввести параметр взаимодействия между сегментами цепи. Если этот параметр достаточно велик, то некоторые функции распределения становятся би- или мультимодальными.

Интересно отметить, что в работе [47] методом полного перебора для несамопересекающихся цепей, находящихся на границе с поверхностью, получены величины средних изменений внутренней и свободной энергии, энтропии, теплоемкости и эффективного координационного числа как функции $-\varepsilon/kT$. При определенных значениях $-\varepsilon/kT$ кривые C_v/K в функции $-\varepsilon/kT$ (C_v — теплоемкость при постоянном объеме) проходят через максимум, что свидетельствует о наличии фазового перехода второго рода. В точке перехода значения средних квадратов расстояния между концами цепей и радиуса инерции достигают минимума. При достижении энергий взаимодействия цепей с поверхностью определенного значения система становится двухмерной, что соответствует адсорбции полимера на поверхности.

Дальнейшее развитие методы машинного эксперимента в приложении к проблемам адсорбции полимеров получили в работах Бирштейн и сотр. [48—51]. Было показано, что увеличение жесткости цепи облегчает процесс адсорбции и увеличивает долю адсорбированных звеньев. Из результатов расчетов, проведенных в [50, 51], следует, что в области сильных взаимодействий с сорбентом цепь выкладывается на поверхности протяженными участками. Расчет свободной энергии адсорбции показал, что при критической энергии сорбции полимерная цепь претерпевает фазовый переход второго рода, что согласуется с данными работы [47]. Машинный эксперимент позволил также оценить долю сегментов цепи, непосредственно свя-

занных с поверхностью, в зависимости от длины цепи и энергии адсорбции [50]. Представляет интерес также проведенный расчет структуры цепей в поверхностном слое [51].

1.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА СТРУКТУРЫ АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ

Несмотря на различные попытки рассчитать конформации адсорбированных цепей вблизи границы раздела, до сих пор прямые сопоставлеиия результатов этих расчетов с экспериментом не дают удовлетворительного соответствия. Это связано с тем, что в большинстве расчетов делаются упрощающие предположения, не реализующиеся в реальных системах. Например, всегда рассчитывают конформацию изолированной цепи, тогда как во всех экспериментальных исследованиях отражается существование большого числа конкурирующих за места на поверхности цепей. В результате конформации реальных цепей очень далеки от конформаций, теоретически рассчитанных для изолированных цепей.

С этой точки зрения, по-прежнему, представляет существенный интерес экспериментальная оценка конформаций адсорбированных цепей и толщины адсорбционного слоя.

1.3.1. Гидродинамическая толщина адсорбционного слоя

В работе [52] были развиты теоретические представления о гидродинамической толщине адсорбционного слоя, основанные на фундаментальных уравнениях гидродинамики. В основу расчетов берется экспериментальное положение о том, что скорость течения раствора полимера через капилляр будет снижаться в результате адсорбции полимера на стенках. Оценка такого изменения позволяет вычислить гидродинамическую толщину адсорбционного слоя. Эта величина определяется как

$$L_H = R\left[1 - \left(\frac{J_v}{J_v^0}\right)^{1/4}\right], \qquad (1.30)$$

где J_v и J_v^0 — объем жидкости, проходящей через капилляр в присутствии и отсутствие полимера при тех же напряжениях сдвига; R — радиус капилляра.

Отношение J_v/J_v^0 является сложной функцией величины R и b, где b — среднее расстояние данного мономерного звена от стенки капилляра, и экранирующего фактора b/t, где $t = (\eta/f\rho_0)^{1/2}$; η — вязкость жидкости; ρ_0 — плотность сегментов в первом слое у поверхности; f — сила трения между полимерными молекулами и жидкостью. Для теоретических расчетов использовано экспоненциальное

распределение плотности сегментов вблизи границы раздела и параметры, введенные в теории Хуве. Были построены теоретические зависимости L_H от R/b для ряда значений b/t при разных величинах объемной доли полимера в первом слое и трех различных длинах цепей.

Сопоставление теоретических расчетов с экспериментом показало, что L_H изменяется линейно с $[\eta]$. При этом экспериментально определяемая толщина слоя имеет величину порядка размеров клубка в полимерном растворителе. Это позволяет сделать заключение о том, что при адсорбции не происходит искажения размеров адсорбируемых клубков.

С точки зрения определения гидродинамической толщины, связанной с толщиной адсорбциониого слоя полимера, представляет существенный интерес поведение адсорбированной молекулы в слое, обтекаемом растворителем Эта проблема была теоретически рассмотрена для полимерной цепи, связанной одним концом с поверхностью, на основе модели Рауза — Зимма в работе [53]. Основным результатом расчетов динамического поведения цепи явилось установление того, что при броуновском движении связанной «якорной» цепи рассеяние энергии в два раза превышает соответствующую величину для свободной молекулы в растворе. Эти эффекты связываются с влиянием поверхности на число доступных конформаций макромолекулы.

Известны методы определения толщины слоя из данных по кажущемуся увеличению эффективного объема дисперсных частиц, несущих адсорбционный слой, определяемому вискозиметрически по уравнению типа Эйнштейна и по седиментации [54, 55].

Вычисление толщины слоя осуществляется из коэффициента седиментации, который для частицы радиуса a, плотности ρ в жидкости с плотностью ρ_0 выразится через δ — толщину слоя и ρ_2 — его плотность как

$$s^0(\delta) = [2a^3(\rho_1 - \rho_0) + 2(3\delta a^2 + 3a\delta^2 + \delta^3) \times \times (\rho_2 - \rho_0)]/9\eta_0(a + \delta), \qquad (1.31)$$

где s^0 — приведенное к нулевой концентрации частиц значение.

При этом предполагается, что адсорбционный слой является жесткой непроницаемой ячейкой.

Плотность слоя определяется как

$$\rho_2 = 0{,}997 + 2{,}39 \cdot 10^{-7} \cdot 4\pi a^2\Gamma/[{}^4/_3\pi(a + \delta)^3 - {}^4/_3\pi a^3], \qquad (1.32)$$

где Γ — величина адсорбции на плато изотермы.

С учетом этого выражения

$$s^0 = \frac{2a^3(\rho_1 - \rho_2) + 1{,}434a^2\Gamma \cdot 10^{-6}}{9\eta_0(a + \delta)}, \qquad (1.33)$$

что и используется для расчетов.

В результате седиментации и флокуляции частиц, покрытых адсорбционным слоем, происходит изменение (падение) скорости седиментации и возрастание времени полупериода седиментации и седиментационного объема, что в принципе может дать информацию о толщине адсорбционного слоя. Так, в работе [55] была исследована адсорбция поливинилового спирта в виде фракций различной молекулярной массы на полистироле. Найдено, что величина адсорбции и толщина адсорбционного слоя δ, рассчитанная по седиментации, увеличиваются с ростом $\overline{M}_w^{1/2}$. Объем, занимаемый макромолекулой в адсорбированном состоянии, оказался примерно равным объему эффективной гидродинамической сферы молекул поливинилстирола в растворе. Однако значение δ меньше, чем эффективный гидродинамический диаметр полимерных клубков в растворе. Результаты были интерпретированы на основе представлений о возможности деформации клубков без взаимного проникновения или сжатия соседних адсорбированных макромолекул.

1.3.2. Калориметрические методы

Определенным прогрессом в установлении закономерностей адсорбции явился переход к прямым калориметрическим измерениям теплот адсорбции полимеров и к установлению их связей с адсорбционными изотермами, что позволяет оценить энтальпию адсорбции и число связанных сегментов [54, 56—58].

Интегральная теплота адсорбции определяется соотношением

$$-\Delta H = -n\Delta H_{P,A} + n\Delta H_{L,A} + n\Delta H_{P,L} + \Delta H_{P,P}, \qquad (1.34)$$

где n — число точек поверхности, покрытых полимерными сегментами; $\Delta H_{P,A}$ — энтальпия связывания на моль мономерных звеньев; $\Delta H_{L,A}$ — теплота смачивания на моль активных точек на поверхности; $\Delta H_{P,L}$ — энтальпия десольватации на моль адсорбированного мономера; $\Delta H_{P,P}$ — энергия взаимодействия адсорбированных полимерных молекул. Если при этом пренебречь последним членом, то

$$-\Delta H = -n(\Delta H_{P,A} - \Delta H_{L,P} - \Delta H_{L,A}), \qquad (1.35)$$

т. е. энтальпия адсорбции будет пропорциональна числу центров на поверхности и постоянному энтальпийному вкладу (выражение в скобках).

Дифференциальная энтальпия адсорбции

$$D_A = -\frac{\delta \Delta H}{\delta N} = \frac{dn}{dN}(\Delta H_{P,A} - \Delta H_{L,P} - \Delta H_{L,A}), \qquad (1.36)$$

где $N = A/M_M$ — число адсорбированных полимерных молекул в мономерных единицах; A — количество адсорбированного полимера, г; M_M — молекулярная масса мономерного звена. D_A есть, таким образом, мера доли сегментов, связанных с поверхностью

[58]. Экспериментально были определены энтальпии адсорбции полиэтиленгликолей различных молекулярных масс на аэросиле. Установлена также линейная зависимость энтальпии адсорбции от коэффициента экстинции полосы водородных связей (3300 см$^{-1}$) полиэтиленгликоля с аэросилом.

Из величины энтальпии с учетом плотности SiOH-групп на поверхности (равной 2,74/100 А^2) найдена энергия связывания полиэтиленгликоля, равная 41,4 кД/моль SiOH, которая соответствует энергии водородных связей.

Данные по теплотам адсорбции показывают, что на начальных участках изотерм происходит связывание примерно 50% сегментов. Это находится в хорошем соответствии с результатами оценки доли связанных сегментов методом ИК-спектроскопии, а при насыщении $p = 0{,}2$—$0{,}25$. Таким образом, можно констатировать, что калориметрические измерения дают в приципе возможность сделать те же выводы о конформациях макромолекул в граничных слоях, как и другие. ранее применявшиеся методы [1] Однако само проведение калориметрических измерений дает большую иформацию о механизме адсорбции и взаимодействия. Энтальпия адсорбции на сегмент, как она оценивается калориметрически, зависит от конкурирующих эффектов взаимодействия: полимер — адсорбент, полимер-растворитель, растворитель — полимер [54].

Сильное взаимодействие растворителя с поверхностью ведет к более низкой энтальпии адсорбции в расчете на сегмент, чем в случае аполярного растворителя. Для получения определенной энтальпии адсорбции в полярном растворителе необходима большая степень связывания макромолекулы, что приводит к более плоской конформации адсорбированной макромолекулы и меньшей толщине адсорбционного слоя.

При исследовании адсорбции полидисперсных полимеров следует рассматривать также влияние на адсорбцию определенного уровня термодинамической несовместимости фракций различной молекулярной массы, которая следует из зависимости параметра взаимодействия Флори — Хаггинса фракций χ_{23} или параметра X_{23} новой теории Флори от состава смеси полимергомологов [59, 60]. Частичная несовместимость фракций различной молекулярной массы ведет к образованию молекулярных агрегатов, которые могут адсорбироваться на поверхности независимо. Это следует из прямых адсорбционных изменений [60], показавших наличие адсорбции агрегатов разной структуры в случае достаточно широкого молекулярно-массового распределения из растворов в термодинамически плохом растворителе.

В связи с этим следует отметить, что в свое время рядом авторов (см. в [1]) была проведена оценка так называемых изостерических теплот адсорбции. Такие оценки не могут быть признаны правильными При изменении температуры изменяются конформации полимерной цепи и взаимодействие макромолекул друг с другом и с растворителем; вследствие этого при изменении температуры условия

для контакта макромолекулы с поверхностью будут иными и число связанных сегментов, а следовательно, и общая энтальпия адсорбции на макромолекулу (или число связанных звеньев) будут неодинаковыми. Следует также учитывать при этом различную адсорбируемость высоко- и низкомолекулярных фракций и в принципе различную температурную зависимость их растворимости. Все это позволяет считать, что необходимые результаты могут быть получены только при прямом экспериментальном определении теплот адсорбции. Это было впервые сделано в изложенных выше работах Киллмана.

1.3.3. Спектральные методы

Структура адсорбционных слоев была исследована методом ИК-спектроскопии в работе [61] для линейных насыщенных алифатических полиэфиров и полистирола. В случае адсорбента—аэросила полиэфир при адсорбции, как и следовало ожидать, связывается водородными связями, что позволяет методом ИКС легко оценить долю связанных сегментов. Для полиэфиров эта доля составляет $p = 0{,}80$, что указывает на образование слоев с относительно малым числом петель. В то же время полистирол не взаимодействует своими фенильными ядрами более чем с 50% поверхностных гидроксильных групп. Экспериментально полученные изотермы адсорбции описываются уравнением изотермы Лангмюра.

Продолжение исследований адсорбционных слоев различных полимеров методами элипсометрии в работах Киллмана [62, 63] позволило далее развить метод, основанный на построении изотерм толщины слоя, концентрации полимера в поверхностном слое и адсорбированного количества от концентрации раствора и тех же величин при насыщении от молекулярной массы полимера. Установленное влияние на эти характеристики молекулярной массы, полярности полимера или адсорбента возможных конформаций макромолекул в адсорбированном слое соответствует уже найденным ранее закономерностям и, по нашему мнению, не вносит элементов новизны в понимание механизма адсорбции или структуры слоя, давая только отдельные уточнения применительно к конкретным полимерам.

Так, было установлено, что толщина адсорбционного слоя описывается соотношением $\delta = KM^{\alpha}$. Для случая адсорбции в виде изолированных клубков $\alpha = 0{,}5$ и для растянутых на поверхности молекул $\alpha \to 0$. Увеличение α от 0,15 при малых степенях заполнения до 0,5 при больших подтверждает положение о том, что конформация адсорбированной цепи зависит от концентрации раствора (степени покрытия поверхности). Зависимость среднеквадратичной толщины слоя при наивысшей исследованной концентрации раствора (5 мг/мл) от корня из величины молекулярной массы является прямой линией и подтверждает положение о том, что в области боль-

ших концентраций молекулы адсорбируются в форме Θ-клубка [62, 63].

В последние годы наряду с ИК-методом определения доли адсорбционно-связанных с поверхностью сегментов были разработаны методы оценки конформаций адсорбированных цепей, основанные на использовании электронного парамагнитного резонанса [64, 65]. Для этой цели используют полимеры, меченные спиновой меткой.

В работе [65] этим методом была исследована адсорбция на аэросиле сополимера N-винилпирролидона и аллиламина. Введение метки осуществлялось взаимодействием полимера по NH_2-группам с 4-изотиоцианат-2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксидом (одна метка на пять молекул полимера). Эта спиновая метка имеет три линии в спектре ЭПР, форма и ширина которых существенно определяются вращательным временем корреляции. Для полимера, адсорбированного на границе раздела твердое тело — раствор, при условии, что спиновая метка беспорядочно распределена вдоль цепи и не влияет на процесс адсорбции, различия в подвижности боковых групп цепей четко проявляются в ширине спектральных линий в их положении. Сегменты, адсорбированные в виде последовательностей на поверхности, имеют меньшие времена корреляции, чем сегменты в петлях. Из данных по спектрам линейного полимера при условии высказанных предположений может быть оценено отношение числа сегментов в петлях к числу сегментов в адсорбированных последовательностях. При этом, однако, не могут быть учтены сегменты, обладающие промежуточной подвижностью, т. е. сегменты, находящиеся в петлях, но близко к поверхности.

Так как сложный спектр раскладывается на два простых, то предполагается, что число таких сегментов мало по сравнению с общим числом сегментов. Этим методом было установлено [64, 66], что конформация полимерной цепи изменяется от относительно плоской до конформации, характеризующейся наличием петель по мере заполнения поверхности адсорбента. Это следует из зависимости доли адсорбированных сегментов p от степени покрытия поверхности. Таким образом, общая картина, выявляемая при использовании метода ЭПР, соответствует уже описанной на основании результатов измерений другими методами.

Интересно отметить, что если к сорбенту, насыщенному адсорбированным полимером, добавить дополиительную порцию чистого сорбента, иаблюдается существенное увеличение степени связывания сегментов p, определенной методом ЯМР (ядерного магнитного резонанса) [65]. Это означает образование мостиков между различными частицами сорбента, связанными макромолекулой, одновременно адсорбированной на двух частицах, что существенно для понимания механизма взаимодействия дисперсных частиц при введении в дисперсную систему полимерных молекул. Этот эффект, как предполагают авторы, связан с тем, что часть сегментов, первоначально входящих в петлю, превращается в адсорбированную

последовательность сегментов в результате адсорбции на незанятой поверхности добавленных частиц. Образование мостика означает, что часть молекул переходит с насыщенной адсорбционно частицы на ненасыщенную, что ведет к росту p. Применение метода ЭПР при исследовании влияния растворителя на конформацию адсорбированной молекулы показало, что ухудшение термодинамического качества растворителя способствует увеличению доли сегментов в последовательностях сегментов, связанных поверхностью, что противоречит данным Хуве [18].

Экспериментальные исследования конформаций адсорбированных цепей были проведены в работе [66] методом ЯМР высокого разрешения для случая адсорбции полиметилметакрилата (ПММА) на силикагеле. Принцип основан на снижении молекулярной подвижности адсорбированных цепей (сегментальной подвижности). Его преимуществом перед ИК-спектроскопией является применимость к исследованию стереорегулярных полимеров. Объектами изучения служили изо- и синдиотактический ПММА. Наблюдавшееся авторами полное исчезновение сигнала, связанного с сегментальной подвижностью, свидетельствует о том, что полимерная цепь образует большое число контактов с поверхностью. При этом образующиеся петли относительно коротки и мало подвижны. Изотактический полиметилметакрилат адсорбируется преимущественно по сравнению с синдиотактическим, как следует из данных по адсорбции их смеси. Метод ЯМР был применен также для определения молекулярной подвижности в адсорбционных слоях полистирола и поликарбоната на аэросиле; существенно, что измерения проводили в самой адсорбционной системе без отделения адсорбента [67].

Полученные экспериментальные данные показали зависимость подвижности при данной концентрации раствора от содержания адсорбента, что позволило рассмотреть структуру адсорбционных слоев как образованную адсорбированными изолированными цепями и агрегатами цепей в соответствии с концепциями, развитыми в работах [41, 42].

Оценка конформаций макромолекул в адсорбционном слое может быть проведена методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). В работе [68] метод НПВО в ультрафиолетовой области был использован для оценки конформаций полистирола, адсорбированного на кварце при Θ-температуре из циклогексана. Полимер адсорбируется непосредственно на призме в контакте с раствором. Проходящий через призму свет полностью отражается на границе раздела призма — раствор, если угол падения больше некоторого критического значения. При этих условиях отраженный луч проникает в раствор на расстояние порядка длины волны перед тем, как вновь войти в призму. Если адсорбционный слой поглощает свет, часть падающего света будет поглощаться этим слоем. Его измерение связано с толщиной адсорбционной пленки, которая таким образом и может быть рассчитана вместе с концентрацией в слое. (В этом отношении данный метод дает результаты, близкие

к методу эллипсометрии, который подробно описан в [1].) Предполагается, что метод НПВО дает информацию и о распределении сегментов в адсорбционном слое (см. гл. III).

Метод расчета основан на уравнениях Френеля и Друде и использует определенный методом НПВО комплексный показатель преломления

$$\hat{n} = n - ik, \qquad (1.37)$$

где n — вещественная и k — мнимая составляющие.

Мнимая составляющая находится из величины поглощения J в спектрах пропускания.

Для определения толщины адсорбционного слоя используется уравнение Друде, в котором все параметры, кроме толщины слоя δ, измеряются независимо

$$D = -4\pi i n_f \cos \varphi_f (\delta/\lambda), \qquad (1.38)$$

где n_f — показатель преломления адсорбционного слоя, φ_f — угол отражения в нем.

Концентрация полимера в слое определяется из соотношения

$$c = \frac{2{,}3J}{l}\left(\frac{c_A}{c_T}\right)\frac{\lambda}{4\pi n}, \qquad (1.39)$$

где l — глубина проникновения света, входящая в уравнение Ламберта — Беера; c_A — концентрация слоя, определяемая методом НПВО; c_T — концентрация.

Получены экспериментальные значения зависимости глубины проникновения излучения (как величины, где интенсивность уменьшается в два раза) от длины волны и рассчитаны толщины слоев и отношения концентраций полимера в слое и растворе для разных длин волн. Эти величины в среднем составляют 240 Å и 35 Å. Хотя и отмечается, что метод НПВО может быть использован для оценки распределения сегментов нормально к поверхности, в данном случае этого сделать нельзя, так как использованные уравнения основаны на положении о гомогенности адсорбционного слоя.

1.3.4. Коллоидно-химические методы

Интересные возможности оценки толщины адсорбционных слоев полимеров открывает измерение ζ-потенциала коллоидных частиц, покрытых адсорбированным слоем полимера. Этот метод, однако, может быть применен только к частицам адсорбента коллоидных размеров. При использовании его одновременно измеряются адсорбция высокомолекулярного вещества и ее влияние на электрокинетический потенциал частиц [69—71]. Принимается, что снижение ζ-потенциала с ростом адсорбции полимера обусловлено смещением плоскости скольжения в глубь раствора

в результате формирования на поверхности полимерного слоя толщиной δ и что в результате адсорбции полимера распределение зарядов в диффузном ионном слое не меняется. В этом случае [72]

$$\mathrm{th}\left(\frac{e\zeta}{4kT}\right) = \mathrm{th}\left(\frac{e\psi_d}{4kT}\right) e^{-\varkappa(\delta-d)}, \qquad (1.40)$$

где e — элементарный заряд; d — толщина слоя Штерна; ψ_d — потенциал на границе штерновского слоя, в качестве которого принимается [71] ζ-потенциал исходного (незащищенного полимером) золя; $\varkappa$ — дебаевский радиус.

На основании этого уравнения для каждого измеренного значения электрокинетического потенциала можно рассчитать расстояние плоскости скольжения от поверхности, которое и принимается за толщину адсорбционного слоя. Детальное развитие этого метода в применении к стабилизированным полимерам золя дано в [74], где проведено также определение зависимости толщины слоев от величины адсорбции полимеров. Согласно полученным данным, с увеличением адсорбции толщины адсорбционных слоев монотонно возрастают, достигая 100—200 Å, что находится в хорошем согласии с другими данными. Поскольку толщина слоя в первую очередь зависит от величины адсорбции, а не от молекулярной массы полимера, то можно заключить, что средняя длина адсорбированных петель также мало зависит от молекулярной массы [73, 74]. Следует, однако, подчеркнуть, что определение толщины полимерных слоев на поверхности коллоидных частиц на основании электрофоретических измерений является достаточно грубым приближением.

Вместе с тем сопоставление толщины слоев [73] для полиэтиленоксида с размерами макромолекул в растворе позволяет сделать вывод о значительной деформации полимерных цепей при адсорбции. Полученные этим методом экспериментальные данные позволяют предположить, что степень деформации клубков в адсорбционном слое уменьшается с ростом жесткости макромолекулярных цепей [74].

1.3.5. О конформациях адсорбированных цепей в отсутствие растворителя

Проблема конформаций макромолекул и структуры адсорбционных слоев имеет тесное отношение к выяснению механизмов адгезии полимеров к твердым телам. Однако в этом случае мы имеем дело с адсорбционным взаимодействием, не осложненным наличием в системе растворителя.

Вопрос о конформациях макромолекул в адсорбционных слоях в полимерных композициях, т. е. в отсутствие растворителя, очень важен с теоретической и практической точек зрения. Экспериментальных данных, касающихся толщин адсорбционных слоев в от-

сутствие растворителя и конформаций в них макромолекул, получено еще очень мало (см. гл 3)

С рассмотренной точки зрения существенный интерес представляет единственная теоретическая работа, выполненная Силбербергом [75] и посвященная адсорбции в отсутствии растворителя. Исходной позицией является то, что адсорбция ведет к двум основным следствиям — увеличению протяженности межфазной зоны, где происходит переход от одной гомогенной фазы к другой и к значительному изменению конформаций макромолекул в этой области. Ранее рассматривавшиеся теоретические модели адсорбции, наиболее общим видом которых являются разработанные Силбербергом, не предсказывают межфазных зон значительной толщины. В обычной модели петель разного размера распределение сегментов является экспоненциально убывающей функцией расстояния от поверхности с характеристической шириной, пропорциональной средней длине петель. Для цепей большой молекулярной массы эта модель предсказывает независимость их размера от молекулярной массы и, таким образом, наблюдаемая зависимость толщины поверхностной фазы от молекулярной массы не объясняется этой моделью. Поэтому более реалистичной является модель, учитывающая влияние хвостов и предполагающая, что толщина слоя будет определяться преимущественно хвостами [36, 80], а не петлями и что число сегментов в петлях меньше, чем в хвостах (это согласуется с изложенными выше работами Лала и Степто). Распределение сегментов в хвостах должно быть зависимым от молекулярной массы.

Силберберг [75] теоретически обосновывает распределение сегментов в чистой полимерной фазе (в отсутствие растворителя) в контакте с поверхностью. Рассмотрение его ограничивается совершенно гибкими цепями, расположение которых соответствует одинаковой энергии и равновероятно, поскольку число контактов полимер — полимер и полимер — поверхность одинаково независимо от конформации цепей. Поэтому свободная энергия системы определяется энтропией, т. е. только конформациями. Предполагается, что на расстоянии от поверхности δ макромолекулы не подвержены ее действию, т. е. их конформации являются невозмущенными. Тогда в прилегающем к поверхности слое толщиной δ молекулы будут возмущены. Вводя функции распределения плотности сегментов на разных удалениях от поверхности и функции распределения центров тяжестей макромолекул, автор получил простые выражения для числа макромолекул N, адсорбированных единицей площади («возмущенных»):

$$N = \delta / n V_2, \tag{1.41}$$

где n — число сегментов; V_2 — объем сегмента.

Из этого числа в среднем адсорбировано на поверхности $nV_2/A_0\delta$ сегментов каждой цепи (A_0 — площадь, приходящаяся на один сегмент на поверхности). Тогда доля адсорбированных сегментов составит

$$p = V_2^{1/3}/\delta. \tag{1.42}$$

Так как δ может быть сопоставлено со среднеквадратичным радиусом вращения, по крайней мере, по порядку величины $\delta = V_2^{1/3} n^{1/2}$, то

$$p \approx 1/n^{1/2} \qquad (1.43)$$

На основании такой оценки Силберберг приходит к заключению о пропорциональности ширины межфазной зоны среднему радиусу вращения. В этой зоне только малая доля сегментов действительно контактирует с поверхностью; преобладающее влияние на толщину ее оказывают хвосты. Достаточно протяженная межфазная область, по мнению Силберберга, есть следствие того, что невозмущенные макромолекулы не могут подойти к поверхности на расстояние ближе, чем радиус вращения, и вследствие этого остальное пространство заполняется макромолекулами с возмущенными конформациями. Вследствие этого адсорбирующая поверхность оказывает существенное влияние на вид функций распределения сегментов и центров тяжести макромолекул. Эта концепция вплотную примыкает к развитой нами ранее [1] концепции дальнедействующего влияния поверхности на структуру адсорбционного слоя и, таким образом, теоретически подтверждает результаты большого числа экспериментов [1, 76].

Проведенный анализ экспериментальных данных показывает вместе с тем, что, несмотря на определенный прогресс, достигнутый в последние годы при изучении структуры адсорбционных слоев и найденные достаточно достоверные методы оценки их толщины, вопрос о конформациях макромолекул на границе раздела остается открытым. По нашему мнению, эта ситуация в какой-то мере отражает положение, сложившееся при рассмотрении конформаций макромолекул в аморфном состоянии, где существуют противоречащие друг другу точки зрения [77—79].

Вместе с тем очевидно, что дальнейшее исследование этого вопроса имеет первостепенное значение для физико-химии полимерных композиционных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.* Адсорбция полимеров.— Киев : Наук. думка, 1972.— 196 с.
2. *Hara K., Imoto T.* Adsorption of polymer at the solution-solid interface.— Kolloid Z.+ Z. Polym., 1970, **237**, N 2, p. 297—302.
3. *Sato T., Tanaka T., Yoshida T.* The adsorption of poly (dimethyl siloxane) at a liquid-solid interface.— J. Polym. Sci B. 1967, **5**, N 10, p. 947—953.
4. *Perkel R., Ullman R.* The adsorption of polydimethylsiloxanes from solutions.— J. Polym. Sci., 1961, **54**, N 159 p. 127—148
5. *Patat F., Killmann E., Schliebener C.* Die Adsorption von Makromolekülen aus Lösung.— Fortschr. Hochpolym.-Forsch. 1963, **3**, S. 332—393.
6. *Ellerstein S., Ullmann R.* The adsorption oj poly (methyl mecthacrylate) from solutions.— J. Polym. Sci., 1961, **55**, N 161 p 123—155.
7. *Howard G. J., McConel P.* Adsorption of polymers at the solution-solid interface.— J. Phys. Chem., 1967, **71**, N 9, p 2974—2995.
8. *Krauss G., Gruver J.* Molecular weight effects in adsorption of rubbers on carbon black.— Rubber Chem. Techn., 1968, **41**, N 5, p. 1256—1270.

9. *Fontana B. J., Thomas J.* R. The configuration of adsorbed alkyl methacrylate polymer by infrared and sedimentation studies.— J. Phys. Chem., 1961, **65**, N 3, p. 480—487.
10. *Thies C.* Effect of adsorbent on the adsorbed structure of poly (methyl methacrylate).— J. Polym. Sci. C, 1971, N 34, p. 201—210.
11. *Simha* R., *Frisch H., Eirich F* The adsorption of flexible macromolecules.— J. Phys. Chem., 1953, **57**, N 3, p. 584—589.
12. *Simha* R., *Frisch H., Eirich F.* Statistics of flexible macromolecules at interfaces.— J. Polym. Sci., 1958, **29**, N 119, p. 3—8.
13. *Gilliland E. R., Guttof E. B.* Rubber-filler interactions: solution adsorption studies.— J. Appl. Polym. Sci., 1960, **3**, N 7, p. 26—42.
14. *Silberberg A.* The adsorption of flexible macromolecules. Part I. The isolated macromolecule at a plane interface.— J. Phys. Chem., 1962, **66**, p. 1872—1883.
15. *Silberberg A.* The adsorption of flexible macromolecules. Part II. The shape of the adsorbed molecule, the adsorption isotherm, surface tension and pressure.— J. Phys. Chem., 1962, **66**, p. 1884—1907.
16. *Silberberg A.* Adsorption of flexible macromolecules. Part III. Generalized treatment of the isolated macromolecule; the effect of self-exclusion.— J. Chem. Phys., 1967, **46**, N 3, p. 1105—1114.
17. *Silberberg A.* Adsorption of flexible macromolecules. Part IV. Effect of solvent-solute interactions, solute concentration and molecular weight.— J. Chem. Phys., 1968, **48**, N 7, p. 2835—2851.
18. *Hoeve C. A. J.* On the general theory of polymer adsorption at a surface.— J. Polym. Sci. C, 1970, N 30, p. 361—367.
19 *Hoeve C. A. J.* Adsorption isotherm for polymer chains adsorbed from Θ-solvent.— J. Chem. Phys., 1966, **44**, N 4, p. 1505—1509.
20 *Hoeve C. A. J.* Density distribution of polymer segments in the vicinity of an absorbing interface.— J. Chem. Phys., 1965, **43**, N 9, p. 3007—3008.
21. *Clark A., Lal M., Turpin M.* Configurational state of adsorbed chain macromolecules.— Farad. Soc. Disc. Chem. Soc., 1975, N 59, p. 189—195.
22. *Lal M., Turpin M., Ricardson K., Spencer D.* Configurational behaviour of isolated chain molecules adsorbed from athermal solution.— In: ACS Symp. Ser. N 8. Adsorpt. at Interfac., 1975, p. 16—27.
23. *Lal M., Stepto R.* Configurational behaviour of adsorbed polymer molecules.— J. Polym. Sci. : Polym. Symp., 1977, N 61, p. 401—412.
24. *Lumb E. C.* Computer simulation of adsorption of macromolecules : Chem.-phys. chem. and anwendungstechn. grenzflächenaktiven Stoffe.— In: Ber. 6 'Int. Kongr. grenzlächenaktiven Stoffen, Zürich, 1972. München, 1973, Bd 2, Sekt. 1, S. 261—271.
25. *Hoeve C. A. J.* On the general theory of polymer adsorption at interfaces.— J. Polym. Sci. C, 1971, **34**, p. 1—10.
26. *Hoeve C. A. J.* On the theory of polymer adsorption at an interface.— J. Polym. Sci. : Polym. Symp., 1977, N 61, p. 389—399.
27. *Hoffman R. E., Forsman W. C.* Use of numerical methods in the prediction of polymer adsorption.— J. Polym. Sci., 1970, **8**, N 11, p. 1847—1864.
28. *Meyer D. J.* Theory of polymeric dispersants : Statistics of constrained polymer chains.— J. Chem. Phys., 1967, **71**, N 6, p. 1861—1868.
29. *Lax M.* Configuration of an adsorpbed polymer molecule : solvent effect.— J. Chem. Phys., 1974, **60**, N 5, p. 1931—1936.
30. *Jones I. S., Richmond P.* Effect of excluded volume on the conformation of adsorbed polymer.— J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1977, pt 2, **73**, N 8, p. 1062—1070.
31. *Hesselink F. T.* On the density distribution of segments of a terminally adsorbed macromolecules.— J. Phys. Chem., 1969, **73**, N 10, p. 3488—3490.
32. *Hesselink F. T.* On the theory of the stabilization of dispersions by adsorbed macromolecules. I.— J. Phys. Chem., 1971, **75**, N 1, p. 65—71.
33. *Hesselink F. H.* On the theory of stabilization of dispersions with adsorbed polymer.— J. Polym. Sci. : Polym. Symp., 1977, N 61, p. 439—450.
34. *Fleer G., Koopal L. K., Kyklema J.* Polymer adsorption and its effect on the stability of hydrophobic colloids.— Kolloid **Z. + Z.** Polym., 1972, **250**, N 1, S. 65—71.

35. *Bagchi P.* Enthalpic repulsion between two identical spherical particles coated with a polymeric adsorption layer.— J Colloid and Interface Sci., 1972, **41**, N 2, p. 380—382.
36. *Richmond P., Lal M.* A theoretical treatment of entropic repulsions by polymers.— Chem. Phys. Lett., 1972, **24**, N 4 , p. 594—596.
37. *Physical* chemistry : Enriching topics from colloid and surface sciences / Ed. H. Olphen, K. Mysels — Calif : Theorex, 1975.— 404 p.
38. *Silberberg A.* Effect of conformation on the interaction of macromolecules with surface. The adsorption of compact macromolecules.— Isr. J. Chem. 1973, **11**, N 2/3, p. 153—160.
39. *Липатов Ю. С., Перышкина Н. Г., Сергеева Л. М.* Исследование взаимодействия полимеров с наполнителями. IV.— Высокомолекуляр. соединения, 1962, 4, № 4, с. 596—599.
40. *Липатов Ю. С., Солтыс М. Н., Яремко З. Н.* Зависимость адсорбции полиметакриловой кислоты от степени ионизации макромолекул.— Коллоид. журн., 1978, **40**, № 3, с. 43—46.
41. *Lipatov Yu., Sergeeva L.* Adsorption of polymers from concentrated solutions.— Adv. Colloid and Interface Sci., 1976, **6**, N 1, p. 1—93.
42. *Lipatov Yu.* Adsorption of macromolecules from concentrated solutions.— Progr. Colloid and Polym. Sci., 1976, **61**, p. 12—23.
43. *Липатов Ю. С., Солтыс М. Н., Яремко З. М.* Исследование кинетики адсорбции полимеров на высокодисперсных полимерах с помощью моделирования на ЭВМ.— Докл. АН СССР, 1978, 239, № 3, с. 640—642.
44. *Lax M.* A direct enumeration study of selvavoiding walks terminally attached to a surface chains.— Macromolecules, 1974, **7**, N 5, p. 660—666.
45. *Lax M.* Polymer adsorption on a surface by an exact numerical study.— Macromolecules, 1974, **7**, N 5, p. 690—697.
46. *Lax M.* Span of an adsorbed polymer chain.— Chem. Phys., 1976, **18**, N 3/4, p. 353—361.
47. *Lax M.* Numerical study of the statistical thermodynamic properties of a surface-interacting polymer chain.— J. Chem. Phys., 1974, **61**, N 1, p. 4133—4137.
48. *Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарибан А. А.* Изучение концентрированных растворов полимеров методом «машинного» эксперимента. Конформации отдельных цепей.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1977, **19**, № 1, с. 63—70.
49. *Скворцов А. М., Бирштейн Т. М., Жулина Е. М.* Изучение взаимодействия макромолекул с поверхностью методом «машинного эксперимента».— В кн.: Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров. Киев : Наук. думка, 1976, с. 33—36.
50. *Скворцов А. М., Бирштейн Т. М., Жулина Е. М.* Изучение адсорбции макромолекул различной жесткости методом Монте-Карло.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1976, **18**, № 9, с. 1933—1999.
51. *Скворцов А. М., Горбунов А. А., Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М.* Влияние механических сил на адсорбцию и адгезию макромолекул.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1978, **20**, № 2, с. 278—285.
52. *Varoqui R., Dejardin P.* Hydrodynamic thickness of adsorbed polymers.— J. Chem. Phys., 1977, **66**, N 10, p. 4395—4399.
53. *DiMarzio E. A., Rubin R. J.* Dynamics of a polymer attached to a surface : bead and spring model.— J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed., 1978, **16**, N 3, p. 457—466.
54. *Killmann E., Eisenlauer J., Korn M.* The adsorption of macromolecules on solid-liquid interfaces.— J. Polym. Sci. : Polym. Symp., 1977, N 61. p. 413—429.
55. *Garvey M. J., Tadros T. F., Vincent B.* A comparison of the volume occupied by macromolecules in the adsorbed state and in bulk solution.— J. Colloid and Interface Sci., 1974, **49**, N 1, p. 57—68.
56. *Killmann E., Eckart R.* Kalorimetrische Untersuchungen zur Adsorption von Makromolekülen aus verdünnten Lösungen.— Makromol. Chem., 1971, **144**, S. 45—61.
57. *Killmann E., Winterk K.* Kalorimetrische Untersuchunge zur Adsorption von

Polyäthylenglycolen und niedermolecularen Substanzen an Siliziumoxid.— Angew. Makromol. Chem., 1975, **43**, p. 53—73.
58. *Killmann E., Strasser H., Winter K.* The conformation of adsorbed macromolecules measured by calorimetry and IR-spectroscopy.— In: Chemische Physik und Anwendungstechnik grenzflächenaktiven Stoffe : Ber. 6 Int. Kongr., Zürich, 1971. München : 1973, Bd 2, S. 221—230.
59. *Lipatov Yu. S., Nesterov A. E.* Some peculiarities of thermodynamic behaviour of oligomeric mixtures.— Eur. Polum. J., 1979, **15** N **4**, p. 1007—1011.
60. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д.* Термодииамические свойства смесей полимергомологов.— Докл. АН СССР, 1976, **229**, № 6, с. 1382—1385.
61. *Joppien G. R.* Strukturuntersuchungen an Adsorptionschichten makromolekularer Stoffe.— Makromol. Chem., 1974, **175**, S. 1931—1954.
62. *Killmann E., Kuzenko M.* Ellipsometrische Charakterisierung der Adsorptionschichten von Polyäthylenglycol, Polyvinylpyrrolidon und Polystyrol an Chromoberflächen.— Angew. makromol. Chem., 1974, **35**, S. 39—55.
63. *Gedhard H., Killmann E.* Ellipsometrische Untersucung der Adsorption von Polystyrol und Polymethylmethacrylat an Metalloberflächen.— Angew. makromol. Chem., 1975, **53**, S. 171—185.
64. *Clark A., Robb J., Smith* R. Influence of solvent on the conformation of polymers adsorbed at the solid-liquid interfaces. — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1976, **72**, N 1, p. 1489—1494.
65. *Fox K., Robb J., Smith R.* Electron paramagnetic resonance study of the conformation of macromolecules adsorbed at the solid-liquid interface.— J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1974, **70**, N 1, p. 1186—1190.
66. *Robb J. D., Smith R.* The adsorption of a copolymer of vinyl pyrrolidone and allylamine at the silica-solution interface.— Europ. Polym. J., 1974, **10**, p. 1005—1010.
67. *Липатов Ю. С., Храмова Т. С., Тодосийчук Т. Т., Сергеева Л. М.* Исследование адсорбции поликарбоната и полистирола методом ЯМР.— Коллоид. журн., 1977, **39**, № 1, с. 174—177.
68. *Peyser P., Stromberg* R. Conformation of adsorbed polystyrene measured by attenuated total reflection in the ultraviolet region.— J. Phys. Chem., 1967, **71**, N 7, p. 2066—2074.
69. *Fleer C. J., Lyklema J.* Polymer adsorption and its effect on the stability of hydrophobic colloids.— J. Colloid and Interface Sci., 1974, **46**, N 1, p. 1—12.
70. *Еременко Б. В., Платонов Б. Э., Баран А. А., Мамченко В. В.* Адсорбция полиоксиэтилена и электрокинетический потенциал частиц сернистой сурьмы.— Коллоид. журн., 1975, **37**, № 6, с. 1083—1087.
71. *Баран А. А., Дерягин Б. В., Васько Я. Я., Курлиенко О. Д.* Изучение флокуляции гидрофобных золей водорастворимыми полимерами методом проточной ультрамикроскопии.— Коллоид. журн., 1976, **38**, № 5, с. 835—841.
72. *Кройт Г.* Наука о коллоидах.— М. : Изд-во иностр. лит., 1955.— 540 с.
73. *Еременко Б. В., Платонов Б. Э., Баран А. А., Сергиенко З. А.* Электрокинетический потенциал йодистого серебра в водных растворах полиоксиэтилена.— Коллоид. журн., 1976, **38**, № 4, с. 680—685.
74. *Кочерга И. И., Баран А. А.* Влияние неионогенных водорастворимых полимеров на электрокинетический потенциал коллоидных частиц.— Теорет. и эксперим. химия, 1976, **12**, № 5, с. 640—647.
75. *Silberberg A.* Structure and properties of macromolecular surface phases.— Faraday Disc. Chem. Soc., 1975, N 59, p. 203—208.
76. *Липатов Ю. С.* Физическая химия наполненных полимеров.— М. : Химия 1977.— 304 с.
77. *Флори П.* Молекулярная морфология полимерных веществ.— В кн.: Междунар. симпоз. по макромолекуляр. химии. М. : Наука, 1978, т. 1, с. 5—6.
78. *Йех Г.* Современные концепции конформации цепей и структуры аморфных полимеров.— В кн.: Междунар. симпоз. по макромолекуляр. химии. М. : Наука, 1978, т. 1, с. 74—75.
79. *Привалко В. П.* Структура гибкоцепных полимеров в аморфном состоянии.— В кн.: Структурные особенности полимеров. Киев : Наук. думка, 1978, с. 3.

Глава 2 АДСОРБЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

2.1. ЗАВИСИМОСТЬ КОНФОРМАЦИИ ЦЕПИ В РАСТВОРАХ В ХОРОШЕМ И ПЛОХОМ РАСТВОРИТЕЛЯХ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА

Как отмечалось, большинство экспериментальных работ по адсорбции полимеров на твердых поверхностях касаются исследований адсорбции из разбавленных растворов. Теоретическое рассмотрение адсорбции во всех работах проводится на основании теории разбавленных растворов, которая освещена в настоящее время достаточно подробно.

Между тем на практике в большинстве случаев (нанесение клеев, покрытий) адсорбция полимера на поверхности происходит из концентрированных растворов и закономерности такой адсорбции должны отличаться от закономерностей из разбавленных растворов.

К концентрированным растворам относятся такие растворы, в которых статистические клубки макромолекул начинают перекрываться, в результате чего происходят сжатие клубков и уменьшение их размеров [1, 2]. В качестве критерия концентрированного раствора принимается концентрация, приближенно равная обратному значению характеристической вязкости [3].

Проявление сил межмолекулярного взаимодействия в растворах приводит к возникновению молекулярных агрегатов или других типов надмолекулярных структур, в которых конформация макромолекул может отличаться от конформации в разбавленном растворе. Исследования концентрированных растворов полимеров привели к заключению [4] о том, что по мере роста концентрации раствора вследствие перераспределения сил межмолекулярных взаимодействий возможен переход от свернутых конформаций, типичных для разбавленных растворов, к более развернутым. Такой процесс происходит в плохом с термодинамической точки зрения растворителе, когда уменьшение размера клубков при их перекрывании может привести к переходу цепей в более развернутую конформацию, которая вследствие усиления межмолекулярных взаимодействий становится энергетически выгодной.

По мере роста концентрации раствора полимера все интенсивнее протекают процессы структурообразования и образования флуктуационной тиксотропной или постоянной структурной сетки, в результате чего возможно гелеобразование в растворах [5]. Структура полимерного геля, как предполагалось в упомянутых работах, а затем подтвердилось экспериментально методом электронной микроскопии [6], образована в результате возникновения непрерывной сетки, пронизывающей весь объем, что маловероятно для свернутых молекул.

Таким образом, изменения конформации цепей при ухудшении природы растворителя будут неодинаковы в разбавленном и концентрированном растворах. Усиление межмолекулярных взаимодействий в концентрированном растворе и возникновение молекулярных агрегатов приводят к иным изменениям конформаций цепей при изменении внешних условий, чем в разбавленных растворах. Учитывая вклад, вносимый межмолекулярными взаимодействиями в структуру полимера, следует считать, что представления о поведении макромолекул в разбавленных растворах не могут быть перенесены на свойства концентрированного раствора, в котором проявляются сильные межмолекулярные взаимодействия. Это необходимо иметь в виду и при рассмотрении данных об адсорбции полимеров твердыми поверхностями из концентрированных растворов.

2.2. ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЛОИДНО-ПОДОБНЫХ СТРУКТУР В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ. ПРЯМЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ РАЗМЕРОВ АГРЕГАТОВ В СВЯЗИ С АДСОРБЦИЕЙ

В настоящее время растворы полимеров даже в тех случаях, когда они являются равновесными, уже не рассматриваются как системы, в которых осуществляется молекулярная дисперсность, но признается существование в растворах определенных типов молекулярных структур, которым даются различные названия — ассоциаты, агрегаты и пр. [7]. Даже в разбавленных растворах многих полимеров разными методами показано существование ассоциатов [8—10], что может быть связано с зависимостью параметра взаимодействия χ от концентрации [11, 4]. При систематическом исследовании структуры концентрированных растворов, проведенном в работах А. А. Тагер с сотр. [12—18], установлено влияние на характер структурообразования молекулярной массы полимера, гибкости его цепи, межцепного взаимодействия и концентрации, температуры, природы растворителя и др. Такая широкая вариация параметров позволила установить ряд закономерностей, впоследствии подтвержденных другими исследователями [19, 20].

Различными физико-химическими методами установлено образование агрегатов в растворах многих полимеров — полиакрилонитрила [21, 22], сополимеров винилацетата и винилового спирта [23], полистирола и привитого сополимера полиметилметакрилата с полистиролом [24], полиоксиэтилена [25, 26] и др. [27, 28, 29] Образование ассоциатов характерно и для растворов олигомеров Так, в работе [30] обнаружены ассоциаты полипропиленгликоля при молекулярной массе меньше 800. При исследовании жидких олигомерных полистиролов получены результаты [31], свидетельствующие о существовании в них упорядоченных областей с периодичностью 17 Å (исследования проводились методами рентгеновской дифракции). В растворах полиоксиэтилена молекулярных масс 10^4—$3{,}5\cdot10^5$ во всех случаях обнаружены агрегаты молекул, исчезающих при повышении температуры до 40° С [32]. При изучении растворов полиоксипропиленполиолов с молекулярной массой 500—3000 методом ИКС [33] установлено, что межмолекулярная ассоциация имеет место, начиная с концентраций 0,01 моль/л.

Следует отметить, что в цитируемых выше работах речь идет в основном об ассоциатах, или агрегатах флуктуационной природы. Эти агрегаты изменяют свои размеры под действием температуры, концентрации и других переменных. Однако под агрегатами можно понимать и частицы — зародыши новой фазы, микрогелевые частицы, образование которых носит необратимый характер В связи с этим в работе [34] вводится понятие о мультимеризации — сцеплении молекул в большие физические конгломераты. Мультимеризацию предлагается разделить на два вида: ассоциацию и агрегацию. Ассоциация определяется как обратимое, агрегация — как необратимое соединение молекул. Следовательно, ассоциат может в зависимости от концентрации изменить среднее число входящих в него молекул, агрегат — не может; агрегат является зародышем новой фазы при расслоении. Тем не менее в других работах под агрегатами понимаются конгломераты флуктуационного характера, т. е. пока нет единой терминологии по этому вопросу.

Существенный интерес для понимания явлений структурообразования представляют собой работы, касающиеся определения размеров ассоциатов в растворах олигомеров и полимеров. В работе [26] такие исследования выполнены для ассоциатов полиоксиэтилена методом электронной микроскопии Размеры ассоциатов, как было установлено, изменяются в пределах 400—2000 Å и зависят от качества

Таблица 2.1

ЗАВИСИМОСТЬ РАЗМЕРОВ АГРЕГАТОВ В РАСТВОРАХ ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА И КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ 20° С

Ацетон		Толуол	
Концентрация C, г/100 мл	Размер r_W, Å	Концентрация C, г/100 мл	Размер r_W, Å
0,50	10	8,00	120
1,00	30	10,00	130
1,50	40	0,50	40
2,00	60	1,00	70
3,00	80	1,50	100
4,00	90	2,00	400
5,00	110	3,00	670

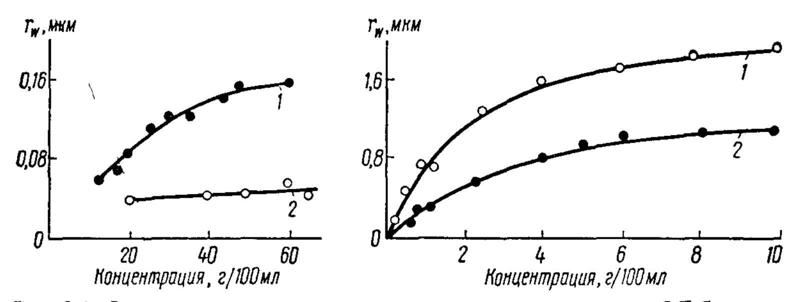


Рис. 2.1. Зависимость размеров агрегатов эпоксидной смолы ЭД-5 от концентрации раствора в толуоле (*1*) и диметилформамиде (*2*).

Рис. 2.2. Зависимость размеров агрегатов эпоксидной смолы ЭДН-1 от концентрации раствора до (*1*) и после (*2*) адсорбции.
Растворитель — диметилформамид

растворителя и концентрации раствора. Сделан вывод о флуктуационной природе найденных ассоциатов. Сперлинг [35] методом ультрацентрифугирования провел определение размеров, формы, числа частиц ацетата целлюлозы из его растворов. Однако в данном случае многоступенчатая процедура выделения надмолекулярных частиц из разбавленных растворов полимера накладывает существенные ограничения на объем и характер получаемой информации. Уже на основании своих первых экспериментов Сперлинг пришел к выводу о нарушении структуры надмолекулярных частиц в процессе их выделения и «очистки».

Кроме того, в этом случае исключается возможность изучения ряда важнейших функциональных зависимостей параметров надмолекулярных частиц, как, например, зависимость от концентрации исходного раствора полимера, температуры, природы растворителя. В связи с этим представляется более перспективным подход к определению размера и числа надмолекулярных частиц в растворах полимеров, предложенный Клениным и сотр. [36—40], который известен как метод спектра мутности. Интерпретация спектра мутности базируется на теоретических работах Хеллера и Пангониса [41—43], в которых с помощью электронно-счетной машины табулируется спектральная зависимость ряда характеристических функций рассеяния на основе общей теории Ми.

Используя метод спектра мутности, Кленин в ряде работ определил некоторые параметры надмолекулярных частиц. В частности, были определены средний размер, функция распределения по размерам, концентрация надмолекулярных частиц по размерам в системе ацетилцеллюлоза — ацетон или диоксан. Обнаружено, что структура надмолекулярных частиц исследованных образцов изменяется при разбавлении раствора: уменьшаются средние размеры, полидисперсность становится меньше, возрастает число частиц в единице объема раствора, зависимость размеров агрегатов от температуры имеет плавный характер со значительным уменьшением их размеров (соответственно с возрастанием их числа) при повышении темпера-

туры. Агрегация надмолекулярных частиц при комнатной температуре и ниже осуществляется, по мнению автора, посредством водородных, а также химических связей между карбоксильными группами ацетилцеллюлозы.

В работе [44] определены размеры надмолекулярных частиц в растворах поливинилового спирта также с использованием спектра мутности. В результате установлено существование надмолекулярных частиц сферической формы размером от 0,005 до 0,2 мк, которые претерпевают существенные изменения при продолжительном прогревании раствора. В отличие от агрегатов в полимерных растворах другой природы агрегаты поливинилового спирта вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия обладают большой прочностью и часто не разрушаются даже при сравнительно высоких температурах [45, 46].

При определении размеров агрегатов в растворах других полимеров, в частности поливинилхлорида [47], установлено изменение размера частиц в зависимости от качества растворителя. Если в 0,5%-ных растворах циклогексана агрегаты поливинилхлорида достигают $67 \cdot 10^{-7}$ см, то при той же концентрации в дихлорэтане размер их равен $224 \cdot 10^{-7}$ см.

Таким образом, в настоящее время нет сомнений в том, что в растворах полимеров и олигомеров, даже в разбавленных, образуются агрегаты молекул, размер которых может изменяться в широких пределах в зависимости от молекулярной массы, концентрации раствора, температуры, качества растворителя и других параметров. В связи с этим при исследовании адсорбции из растворов, в которых начинается межмолекулярное взаимодействие, а это наиболее интересно с точки зрения исследования процессов, протекающих в реальных наполненных системах, необходимо установление взаимосвязи структурообразования в растворах полимеров и олигомеров и адсорбционного взаимодействия полимер — наполнитель. В работах Ю. С. Липатова и сотр. по адсорбции полимеров из концентрированных растворов [4, 48—51] при трактовке результатов впервые выдвинуто предположение о связи между адсорбцией и структурообразованием в растворах полимеров. Затем эта идея была принята в работах, освещающих исследования в области адсорбции полимеров, олигомеров из растворов и свойств их адсорбционных слоев [52—60].

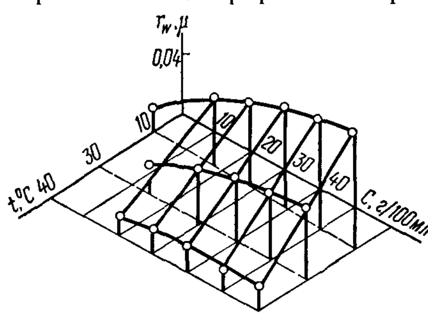


Рис. 2.3. Зависимость размеров агрегатов эпоксидной смолы ЭД-5 от концентрации раствора и температуры. Растворитель — толуол.

Для получения прямых экспериментальных доказательств перехода на поверхность адсорбента из растворов полимеров и

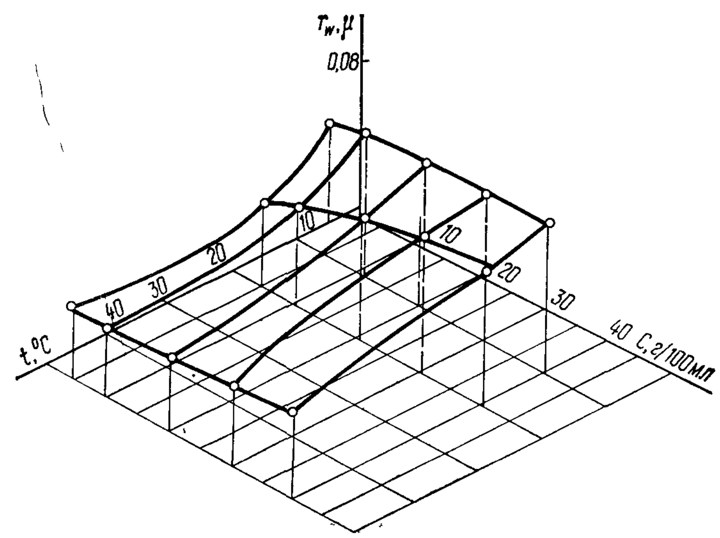


Рис. 2.4. Зависимость размеров агрегатов поликарбоната от концентрации раствора и температуры.
Растворитель — дихлорэтан

олигомеров агрегатов молекул был применен метод спектра мутности, позволяющий определить размер агрегатов и их количество в единице объема раствора [36—40]. Рассмотрим эти результаты.

Как видно из представленных в табл. 2.1 [61, 62] данных, в растворах олигоэтиленгликольадипината существуют агрегаты, количество которых и размер зависят от концентрации раствора и качества растворителя. Кроме того, с повышением концентрации раствора олигоэтиленгликольадипината увеличивается размер агрегатов вначале медленно, а затем более резко при концентрациях больше 2,0 г/100 мл. Качество растворителя заметно влияет на размер агрегатов олигоэтиленликольадипината. В хорошем растворителе — ацетоне — размер агрегатов равен 0,03—0,13 мк, в толуоле (плохом растворителе) размер агрегатов увеличивается до 0,08—0,70 мк.

Было проведено также изучение структурообразования в растворах эпоксидных смол ЭД-5 и ЭДН-1 [62] (рис. 2.1 и 2.2). Размер агрегатов исследуемых смол закономерно возрастает с увеличением концентрации раствора. Причем для эпоксидной смолы ЭДН-1 с молекулярной массой 30 000 размер агрегатов на порядок больше при гораздо меньших концентрациях, чем для эпоксидной смолы ЭД-5 с молекулярной массой 500.

Размер агрегатов эпоксидной смолы ЭД-5, как и олигоэтиленгликольадипината, в значительной мере зависит от термодинамического качества используемого растворителя [63]. Как видно из рис. 2.1, в плохом растворителе — толуоле — размер агрегатов эпоксидной смолы при увеличении концентрации раствора возрастает от 0,06 до 0,16 мк, в то же время в диметилформамиде (хорошем раст-

Таблица 2.2

ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРА АГРЕГАТОВ В РАСТВОРАХ ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА СО ВРЕМЕНЕМ В РАСТВОРАХ ПОСЛЕ АДСОРБЦИИ

Растворитель	Концентрация C, г/100 мл	Время, ч	Размер $\bar{r}_W$, Å	Растворитель	Концентрация C, г/100 мл	Время, ч	Размер $\bar{r}_W$, Å
Ацетон	10,00	0	100	Толуол	3,00	0	100
		4	100			4	100
		24	180			24	300
		48	300			48	3200
		72	600			72	6000
		336	1200			96	6000
		360	1200				

растворителе) в этом же диапазоне концентраций размер агрегатов не изменяется в пределах ошибки опыта и составляет 0,04 мк.

Как видно из рис. 2.3 [64], повышение температуры до 40° С приводит к уменьшению размера агрегатов и возрастанию их числа. Так, в растворе ЭД-5 (C = 15,0 г/100 мл) в толуоле при 10° С преобладают агрегаты 0,14 мк, количество их $0{,}80 \cdot 10^9$; повышение температуры до 25° С вызывает уменьшение размеров агрегатов до 0,06 мк и одновременное их увеличение до $0{,}99 \cdot 10^{10}$. При 40° С размер агрегатов составляет 0,04 мк, а количество их увеличивается до $0{,}20 \cdot 10^{11}$.

В растворах поликарбоната в дихлорэтане (рис. 2.4), как и в растворах эпоксидной смолы, размер агрегатов уменьшается с ростом температуры. С повышением концентрации размер агрегатов при 10 и 50° С незначительно увеличивается. В отличие от этих тем-

Таблица 2.3

ЗАВИСИМОСТЬ РАЗМЕРА АГРЕГАТОВ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ В СИСТЕМЕ ПОЛИУРЕТАН — ДИМЕТИЛФОРМАМИД — СТЕКЛОСФЕРЫ В РАСТВОРАХ ДО И ПОСЛЕ АДСОРБЦИИ (20° С)

Полиуретан	До адсорбции			После адсорбции	
	C, г/100 мл	$\bar{r}_W$, мк	$N \cdot 10^{-10}$	$\bar{r}_W$, мк	$N \cdot 10^{-10}$
ПУ$_1$	0,5	0,030	1,80	Не обнаружены	
	1,0	0,060	1,20	0,065	1,20
	2,0	0,070	0,20	0,070	0,20
	3,0	0,060	0,90	0,060	0,90
	4,0	0,040	1,30	Не обнаружены	
	6,0	0,030	3,20	Не обнаружены	
	8,0	0,030	2,80	Не обнаружены	
ПУ$_2$	0,8	0,080	84	0,072	$4{,}6 \cdot 10^{-3}$
	1,0	0,070	96	0,072	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$
	2,0	0,050	217	0,057	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$
	3,0	0,050	371	0,045	$4{,}1 \cdot 10^{-3}$

ператур при 25° С размер агрегатов заметно увеличивается с возрастанием концентрации.

Таблица 2.4

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ПОЛИКАРБОНАТ — ДИХЛОРЭТАН — АЭРОСИЛ ПРИ 20° С

До адсорбции			После адсорбции	
С, г/100 мл	$\bar{r}_W$, мк	$N \times 10^{-10}$	$\bar{r}_W$, мк	$N \cdot 10^{-4}$
0,5	0,050	2,30	0,060	1,43
1,0	0,060	2,30	0,060	1,36
2,0	0,070	0,48	0,060	1,41
3,0	0,080	0,54	0,060	1,27
4,0	0,080	0,97	0,070	1,04

Для определения того, переходят ли агрегаты при адсорбции на поверхность, было исследовано структурообразование в растворах до и после адсорбции. В растворах олигомеров после адсорбции агрегаты не обнаруживаются или же их размеры настолько малы, что используемый метод не позволяет их определить (метод спектра мутности дает возможность определить размер агрегатов от 200 Å) [61]. Это объясняется тем, что внесение адсорбента в раствор олигомера смещает равновесие агрегат — молекула в результате взаимодействия молекул и их агрегатов с наполнителем. При этом на поверхность переходят преимущественно агрегаты молекул.

В других случаях при адсорбции на поверхность стеклосфер переходят крупные агрегаты, в растворе остаются агрегаты меньшего размера (порядка 0,8 мк). В растворах ЭД-5 и олигоэтиленгликольадипината непосредственно после адсорбции агрегаты не обнаруживаются. Исследование растворов после адсорбции показало, что через сутки — двое (в зависимости от концентрации) в растворах как ЭД-5, так и олигоэтиленгликольадипината (см. табл. 2.2) агрегаты возникают вновь, т. е. устанавливается новое равновесие агрегат — молекула.

В табл. 2.3—2.4 представлены результаты исследования структурообразования для полиуретанов молекулярной массы 15 000 (ПУ$_1$) и 60 000 (ПУ$_2$), а также поликарбоната.

Как видно, размер агрегатов ПУ$_1$ и ПУ$_2$ меняется с концентрацией раствора, причем в ПУ$_1$ это изменение немонотонно: максимальный размер агрегатов наблюдается при концентрации 2 г/100 мл. В растворах непосредственно после адсорбции для ПУ$_1$ в интервале концентраций 1—3 г/100 мл агрегаты остаются без изменений, при других же концентрациях — они не обнаруживаются. В растворах ПУ$_2$ и поликарбоната после адсорбции средний размер агрегатов несколько изменяется, но количество их значительно уменьшается, что свидетельствует о переходе агрегатов молекул на поверхность.

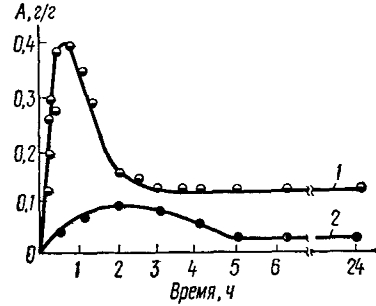


Рис. 2.5. Кинетическая зависимость адсорбции олигоэтиленгликольадипината на аэросиле (*1*) и саже (*2*) из растворов в ацетоне при концентрации 3,84 (*1*) и 0,76 г/100 мл (*2*).

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты служат прямым доказательством перехода при адсорбции на поверхность агрегатов молекул. Преимущественная адсорбция агрегатов по сравнению с неагрегированными молекулами может быть объяснена уменьшением их растворимости аналогично понижению растворимости полимера с ростом молекулярной массы.

Переход агрегатов на поверхность предполагает заведомо непрочную связь их с адсорбентом, так как только некоторые из молекул, входящие в агрегат, взаимодействуют с ним. При десорбции происходит практически полное вымывание адсорбированного полимера или олигомера в течение 15—30 мин.

Рис. 2.5 иллюстрирует сложное изменение структуры раствора в процессе установления адсорбционного равновесия. Об этом свидетельствуют экстремумы на кинетических кривых, ярче выраженные для растворов больших концентраций, в которых обнаруживаются агрегаты больших размеров. Это объясняется тем, что в перешедших в первый момент из раствора на поверхность агрегатах молекул с течением времени в результате теплового движения молекул и влияния силового поля адсорбента происходит изменение конформации адсорбированных молекул, а также удаление в раствор молекул, непосредственно не связанных с твердой поверхностью. Наряду с таким объяснением авторы работ [61, 62, 64] считают, что ввиду полидисперсности полимеров и олигомеров следует ожидать широкое распределение агрегатов по размерам, в связи с чем в процессе установления адсорбционного равновесия возможно перераспределение агрегатов на поверхности, замена агрегатов одного размера агрегатами другого размера.

Предполагается, что агрегаты, обнаруженные в растворах эпоксидных смол и поликарбоната, имеют флуктуационную природу подобно роевым ассоциатам в низкомолекулярных жидкостях [65]. Эти образования термодинамически обратимы [18, 65] и им нельзя приписывать свойства фазовых образований, хотя время существования макромолекул в подобных агрегатах может быть достаточно продолжительным. Поверхность этих агрегатов вследствие их флуктуационного характера нельзя рассматривать как границу раздела фаз. Изменение размера агрегатов с концентрацией, природой растворителя и температурой подтверждает их флуктуационный характер.

На основании изложенных выше результатов в работах [61—64] сделан вывод о необходимости учета изменений в структуре растворов полимеров и олигомеров, происходящих с ростом концентрации на адсорбцию на границе раздела раствор — твердое тело.

2.3. ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ В СВЯЗИ СО СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕМ

2.3.1. Зависимость адсорбции от концентрации, природы растворителя, количества адсорбента в системе

В работах, посвященных исследованию адсорбции полимеров и олигомеров из концентрированных растворов, приведены прежде всего значительно бóльшие величины адсорбции, чем наблюдаемые из разбавленных растворов [64, 66, 67]. Для иллюстрации на рис. 2.6—2.9 приведены изотермы адсорбции некоторых олигомеров и полимеров, взятые из работ [61—63, 64]. Большие величины адсорбции обусловлены переходом на поверхность адсорбента агрегатов молекул наряду с возможной адсорбцией отдельных молекул. Выше отмечалось, что размер агрегатов возрастает с ростом концентрации раствора. Соответственно и величина адсорбции значительно увеличивается при тех концентрациях, начиная с которых происходит заметное структурообразование. Например, сравнивая рис. 2.8 и 2.9 и табл. 2.2, видим, что резкое возрастание адсорбции олигоэтиленгликольадипината начинается при концентрациях растворов, в которых обнаружены довольно крупные агрегаты. При этом в ряде случаев изотермы не достигают насыщения (см. рис. 2.8 и 2.9) в исследованном интервале концентраций, а иногда наблюдаются изотермы с максимумами при некоторых концентрациях растворов.

В некоторых случаях, например при адсорбции олигоэтиленгликольадипината из толуола, изотермы такие же (см. рис. 2.7), какие почти всегда наблюдаются при адсорбции полимеров из разбавленных растворов и характерны для мономолекулярной адсорбции. Однако, учитывая представления о переходе на поверхность не только отдельных молекул, но и их агрегатов, здесь следует говорить скорее о «моноагрегатной» адсорбции, чем о мономолекулярной. Размер агрегатов в значительной мере определяет величину адсорбции. Так, в растворах олигоэтиленгликольадипината в толуоле (плохом растворителе для этого олигомера) существуют агрегаты гораздо большего размера, чем в ацетоне (хорошем растворителе) (см. табл. 2.2). Поэтому и величина адсорбции этого олигомера из толуола значительно больше, чем из ацетона (см. рис. 2.6 и 2.7). Однако в толуоле изотерма достигает насыщения и это объясняется, по-видимому, тем, что с ростом концентрации начинается сильное взаимодействие между агрегатами и дальнейшее увеличение адсорбции с концентрацией становится невозможным. В хорошем растворителе (ацетоне) степень структурирования меньше и это обусловливает, как уже отмечалось, меньшие величины адсорбции по сравнению

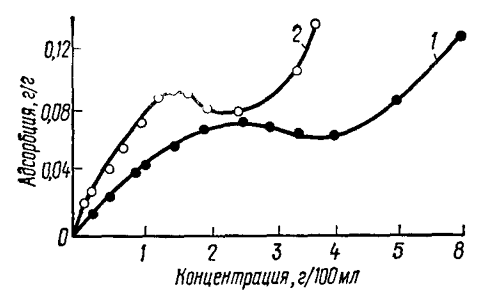


Рис. 2.6. Изотермы адсорбции олигоэтиленгликольадипината на саже (*1*) и аэросиле (*2*) из растворов в ацетоне.

с адсорбцией из толуола. Однако в исследованном интервале концентраций изотерма не достигает насыщения.

Изучение зависимости адсорбции другого олигомера — эпоксидной смолы ЭД-5 — от качества растворителя в гораздо более широком интервале концентраций (0—60 г/100 мл) позволило установить инверсию зависимости адсорбции от концентрации в толуоле (плохом растворителе), а также в ацетоне и диметилформамиде (хороших растворителях) (см. рис. 2.9): до концентрации 32—34 г/100 мл величина адсорбции больше из толуола, при дальнейшем возрастании концентрации величина адсорбции из толуола становится меньше, чем из ацетона и диметилформамида. Для трактовки этих результатов мы используем данные по структурообразованию ЭД-5 в плохом и хорошем растворителях, представленные на рис. 2.1. Во всем интервале концентраций размер агрегатов в диметилформамиде меньше, чем в толуоле. Соответственно и адсорбция в хороших растворителях вначале меньше, чем в плохом растворителе. Но повышение концентрации раствора в плохом растворителе способствует увеличению размеров агрегатов и, вероятно, возрастанию степени межмолекулярного взаимодействия, что, как и в случае адсорбции олигоэтиленгликольадипината, несколько уменьшает адсорбцию, в результате чего изотерма выходит на плато. В случае же хороших растворителей (диметилформамида и ацетона) степень структурирования меньше, размер агрегатов очень мало изменяется с концентрацией и в результате изотерма не достигает насыщения в этом интервале концентраций. Все это и приводит к наблюдаемой инверсии адсорбции от качества растворителя.

Вероятно, такая картина должна наблюдаться для большинства систем. Однако исследование адсорбции в широком интервале концентраций часто затрудняется по методическим причинам, поэтому мы не всегда замечаем инверсию.

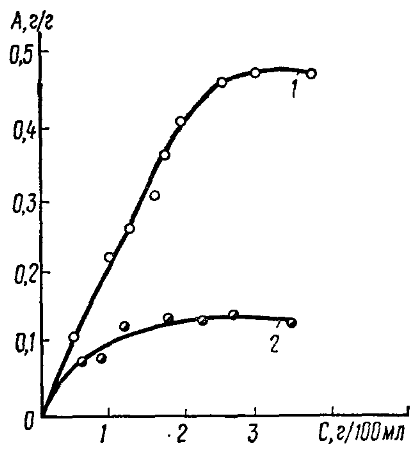


Рис. 2.7. Изотермы адсорбции олигоэтиленгликольадипината на аэросиле (*1*) и саже (*2*) из растворов в толуоле.

На рис. 2.10 даны изотермы адсорбции некоторых полимеров: полистирола из толуола (кривая 1), циклогексана при 34° С — Θ-условия — (кривая 2) и поликарбоната из хлороформа (кривая 3). Изотермы адсорбции полистирола из толуола, а поликарбоната из хлороформа носят аналогичный характер: проходят через максимум в области разбавленных растворов, затем по достижении концентрации 1 г/100 мл для полистирола и 3 г/100 мл для поликарбоната наблюдается заметное возрастание величины адсорбции. Изотермы не достигают насыщения.

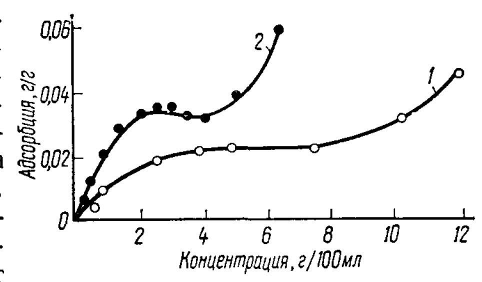


Рис. 2.8. Изотермы адсобрции олигоэтиленгликольадипината стеклосферами из растворов в диметилформамиде (1) и ацетоне (2).

Экспериментальные результаты по исследованию структурообразования в растворах поликарбоната до и после адсорбции (см. табл. 2.4) свидетельствуют о том, что здесь так же, как и в олигомерных растворах, с поверхностью адсорбента связываются агрегаты молекул. Непосредственное экспериментальное доказательство перехода агрегатов молекул полистирола на поверхность адсорбента авторы не смогли получить из-за небольших различий в оптических плотностях растворов при разных длинах волн, а это в свою очередь не дало возможности применить в таком случае метод спектра мутности для исследования структурообразования.

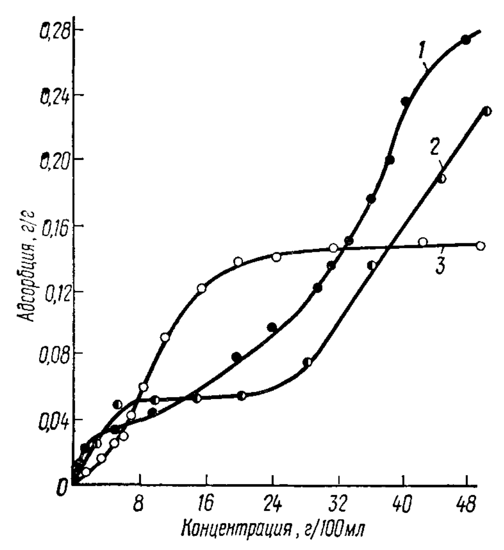


Рис. 2.9. Изотермы адсорбции эпоксидной смолы ЭД-5 на стеклосферах из растворов в диметилформамиде (1), ацетоне (2) и толуоле (3).

Как показано в [24, 69], в растворах полистирола в толуоле межмолекулярное взаимодействие проявляется уже при концентрациях 0,4—0,6 г/100 мл. Именно по достижении концентрации 0,6 г/100 мл (рис. 2.10) начинается заметное возрастание адсорбции полистирола, что обусловлено, повидимому, переходом на поверхность адсорбента агрегатов молекул.

Изотерма адсорбции поликарбоната по форме аналогична таковой для полистирола, но максимум на изотерме поликарбоната ярко выражен и величины

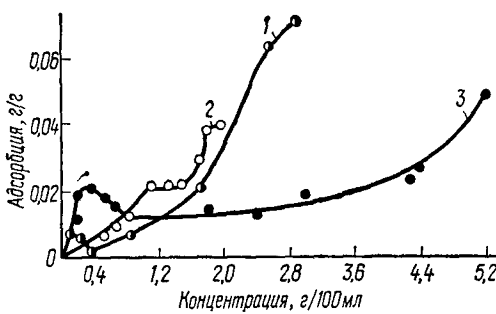


Рис. 2.10. Изотерма адсорбции полистирола из толуола (*1*), циклогексана (*2*) и поликарбоната из хлороформа (*3*).

адсорбции до концентрации 1,2 г/100 мл больше, чем для полистирола. Это может быть обусловлено более сильным взаимодействием с поверхностью адсорбента поликарбоната, молекулы которого благодаря карбонильным группам могут образовывать с поверхностью стекла водородную связь по аналогии с таковыми на границе раздела полиметил-метакрилат—кремнезем [69].

Образование водородной связи в системе поликарбонат — аэросил — дихлорэтан показано в работе [70], что можно считать доказательством образования водородной связи и в системе поликарбонат — стекло — хлороформ.

При дальнейшем увеличении концентрации раствора изотермы пересекаются и после достижения концентрации 1,3 г/100 мл адсорбция поликарбоната становится меньше адсорбции полистирола, что связано с более сильным межмолекулярным взаимодействием в растворах поликарбоната при повышении концентрации, обусловливающим уменьшение адсорбции по сравнению с полистиролом. Анализ данных, приведенных на рис. 2.10, позволяет сделать вывод об изменении характера изотерм адсорбции при использовании растворителей, резко различающихся по термодинамическому качеству. Для полистирола в качестве хорошего растворителя выбран толуол, а для Θ-растворителя — циклогексан (при 34° С).

Как видно, изотерма адсорбции в Θ-условиях по виду резко отличается от других изотерм — она имеет ступенчатый характер. Такое отличие форм изотерм, по-видимому, связано с разным изменением формы цепей и, следовательно, характера структурирования при повышении концентрации раствора полистирола в хорошем и плохом растворителях. Известно, что в Θ-растворителе размеры макромолекул в разбавленном растворе в несколько раз меньше, чем в хорошем растворителе. Поэтому и величина адсорбции в разбавленных растворах в Θ-растворителе (см. рис. 2.10) больше, чем из толуола. Увеличение концентрации раствора приводит к еще большему сжатию цепей, причем уменьшение размеров происходит вплоть до критической концентрации смешения [71], которая значительно больше, чем начало структурирования в хорошем растворителе. Как показано в работах [72, 73], при критической концентрации размеры макромолекул в несколько раз меньше Θ-размеров даже выше Θ-температуры. Вместе с тем при приближении к критической концентрации смешения в системе развиваются очень большие флуктуации концентрации, приводящие к появлению избыточной асимметрии рассеянного света, наблюдаемой в явлениях крити-

ческой опалесценции. Естественно, в таких условиях характер структурирования (агрегирования) будет иным, чем в хорошем растворителе. В то время как в хорошем растворителе агрегат состоит из взаимоперепутанных цепей, в Θ-растворителе вплоть до критической концентрации он, вероятно, состоит из сильно сжатых неперепутанных макромолекул. Разворачивание клубков, которое происходит в концентрированных растворах вследствие перераспределения межмолекулярных сил [4] и приводит к перепутыванию и взаимопроникновению, в рассматриваемом случае, вероятно, имеет место при более высоких концентрациях, чем в исследованном концентрационном интервале. Далее, как оказалось, использованный полистирол имеет широкое молекулярно-массовое распределение. В растворах такого полистирола по мере повышения концентрации раствора сначала образуются агрегаты в результате взаимодействия клубков цепей большой молекулярной массы, затем — из молекул с меньшей молекулярной массой и т. д. Другими словами здесь, возможно, происходит как бы «фракционирование» агрегатов. Появление ступенек на изотерме соответствует при таком рассмотрении переходу на поверхность адсорбента очередной «фракции» агрегатов, состоящих из молекул меньшей молекулярной массы. В работах [74—77] также получены сложные концентрационные зависимости адсорбции, однако интерпретации этого факта уделено мало внимания. Только в работах П. И. Ермилова и сотр. [56—58, 63] дан подробный анализ изотерм адсорбции. В этих работах исследуется адсорбция олигомеров — алкидных смол различного строения на двуокиси титана в широком интервале концентраций. Полученные изотермы носят экстремальный характер (см. рис. 2.11) и иногда имеют два максимума. При трактовке полученных результатов авторы выделяют четыре концентрационные области, отличающиеся свойствами образованных в растворах олигомеров структур: 1) разбавленные ($c \leqslant 2—3$ мас.%) растворы, 2) умеренноконцентрированные ($c \leqslant 20—25$ мас.%), 3) концентрированные ($c \leqslant 50—65$ мас.%) и 4) высококонцентрированные ($c > 50—65$ мас.%). Вначале величина адсорбции возрастает при повышении концентрации до 5%, затем, во второй области — адсорбция уменьшается и в некоторых случаях переходит даже в отрицательную область, что объясняется преимущественной адсорбцией растворителя. В третьей области адсорбция резко возрастает, что, как и в работах [61, 62], объясняется переходом на поверхность адсорбента ассоциатов молекул. В четвертой области снова наступает резкое снижение адсорбции, что обусловлено, по мнению авторов, ослаблением взаимодействия больших агрегатов молекул олигомеров с твердой поверхностью.

При исследовании адсорбции полиакриламида на глинистых минералах Шамп [78] получил изотермы с минимумом при определенных концентрациях, зависящих от некоторых переменных (см. рис. 2.12). В некоторых случаях для этой же адсорбционной системы были получены два минимума на изотермах. Появление первого минимума автор объясняет изменением конформаций молекул при

переходе от разбавленных к концентрированным растворам. Появление второго минимума не обсуждается. В некоторых работах экспериментально показана зависимость величины адсорбции от количества адсорбента в системе [79—81], что не связано с кинетикой адсорбции, так как измерения проводились в условиях адсорбционного равновесия. В работе [82] проведено детальное исследованне этого явления в системах полистирол — CCl_4 — аэросил и поликарбонат — дихлорэтан — аэросил.

Из рис. 2.13 видно, что с увеличением количества адсорбента изотермы располагаются все ниже вследствие уменьшения величины адсорбции. Максимум, наблюдаемый на изотермах и обусловленный началом структурирования в растворах вследствие усиления межмолекулярного взаимодействия с ростом концентрации раствора, с увеличением содержания адсорбента в системе сглаживается. Авторы объясняют наблюдаемую зависимость спецификой адсорбции из концентрированных растворов, когда молекулярные агрегаты адсорбируются предпочтительнее изолированных молекул и в растворе после адсорбции устанавливается новое равновесие агрегат — молекула. Однако результаты, полученные авторами [61—64], показывают, что величина адсорбции больше, чем если бы адсорбировались только агрегаты, что позволяет допустить одновременную адсорбцию как агрегатов, так и отдельных молекул. Так как число агрегатов значительно меньше числа молекул в растворе, то при условии полной адсорбции агрегатов [64] чем больше адсорбента, тем больше молекул адсорбируется в неагрегированном виде, и величина адсорбции падает. Максимум на изотермах, связанный с на-

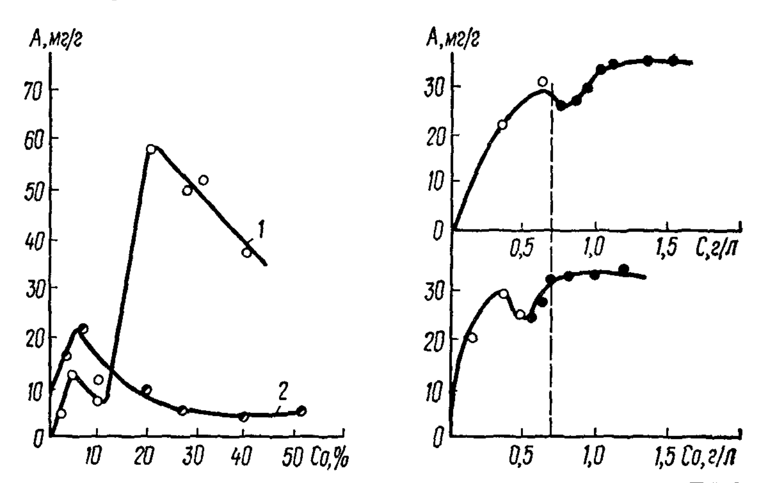


Рис. 2.11. Изотермы адсорбции на рутиле пентафталевой смолы ПФ-6 из раствора в уайт-спирите в динамических (*1*) и статических (*2*) условиях.

Рис. 2.12. Адсорбция полиакриламида молекулярной массы 250 000 на монтмориллоните из водных растворов.

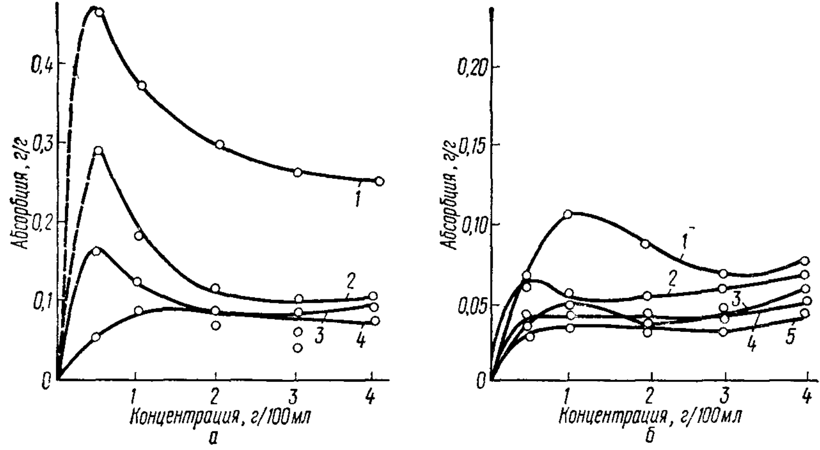


Рис. 2.13. Изотермы адсорбции поликарбоната (*а*) и полистирола (*б*) при 25° С и концентрациях аэросила 5 (*1*); 10 (*2*); 20 (*3*); 30 (*4*) и 40 (*5*) мг SiO_2/мл.

чалом сильного структурообразования в растворе, исчезает, что указывает на возможность нарушения структурообразования при введении наполнителя (явление, хорошо известное и наблюдаемое при введении наполнителя в кристаллизующиеся полимеры). Это ведет к уменьшению размеров агрегатов и адсорбции.

Таким образом, рассмотрение некоторых работ, касающихся исследования адсорбции полимеров и олигомеров из концентрированных растворов, свидетельствует о сложной концентрационной зависимости адсорбции, что обусловлено конформационными и структурными изменениями в растворах олигомеров и полимеров. Агрегативный механизм адсорбции [61, 62,64, 83] является одним из существенных отличий адсорбции олигомеров и полимеров из растворов от адсорбции низкомолекулярных веществ.

Если в последнем случае мы имеем дело с адсорбируемыми частицами постоянной формы и состава, то при адсорбции полимеров и олигомеров из растворов с изменением их концентрации происходят непрерывные изменения и формы макромолекул, а также степени их агрегации и характера структур. Фактически при каждой концентрации мы имеем другую структуру сорбируемых частиц. Это, естественно, обусловливает сложную зависимость адсорбции от концентрации растворов.

2.3.2. Влияние температуры на адсорбцию

На величину и характер изотерм из концентрированных растворов существенное влияние оказывает температура. При этом, как видно, например, из рис. 2.14, представляющего собой изотермы адсорбции полиэтиленгликоля на поверх-

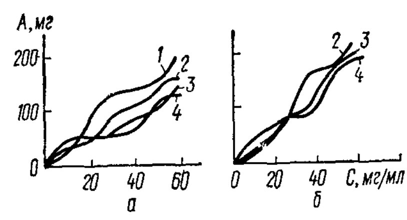


Рис. 2.14. Изотермы адсорбции ПЭГ-6000 (*а*) и ПЭГ-28000 (*б*) из бензола на алюминии:

1 — 12,5; *2* — 22,3; *3* — 32,5; *4* — 42,5° С.

ности алюминия [84] при более высоких концентрациях растворов, температура заметнее отражается на величине адсорбции. Это связывается с влиянием температуры на структурообразование в растворах, результаты которого были рассмотрены в разделе 2.2. С учетом этих данных в работе [64] рассматриваются результаты исследования влияния температуры на адсорбцию эпоксидной смолы ЭД-5 и поликарбоната.

В связи с тем что рассматривается одновременное влияние нескольких взаимозависящих переменных, целесообразно представлять графики в трехмерных координатах Анализ данных, представленных на рис. 2.15, свидетельствует о том, что рост температуры приводит к изменению не только величины адсорбции, но и характера изотерм. Так, при 10° С на изотерме адсорбции наблюдается максимум, при 25° изотерма достигает насыщения после концентрации 20,0 г/100 мл, при 40° С величина адсорбции падает, а изотерма не достигает насыщения.

Рис. 2.16 иллюстрирует изменение величины адсорбции и характера изотерм с ростом температуры, хотя и не так резко, как в предыдущей системе.

Полученные результаты объясняются структурообразованием и его зависимостью от температуры для исследуемых систем (см. рис. 2.3 и 2.4). Структурообразование в растворах ЭД-5 при 10° С начинается уже при концентрации порядка 3,0 г/100 мл, и с

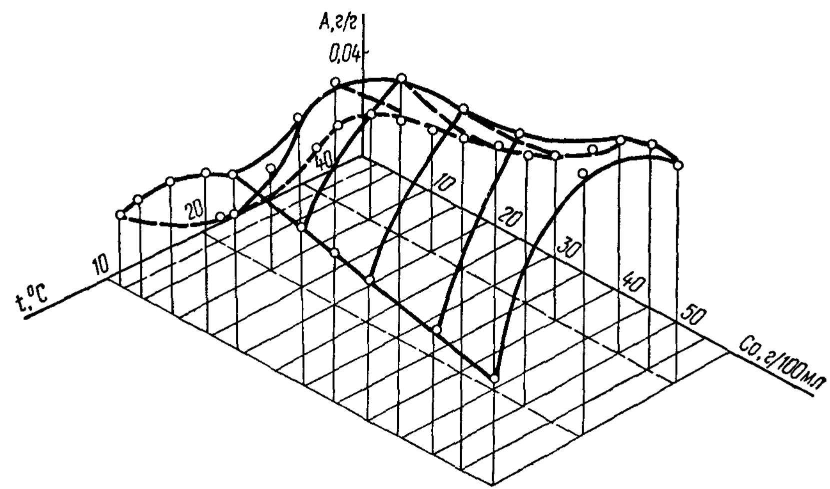


Рис. 2 15. Изотермы адсорбции эпоксидной смолы ЭД-5 на стеклосферах из растворов в толуоле в зависимости от температуры.

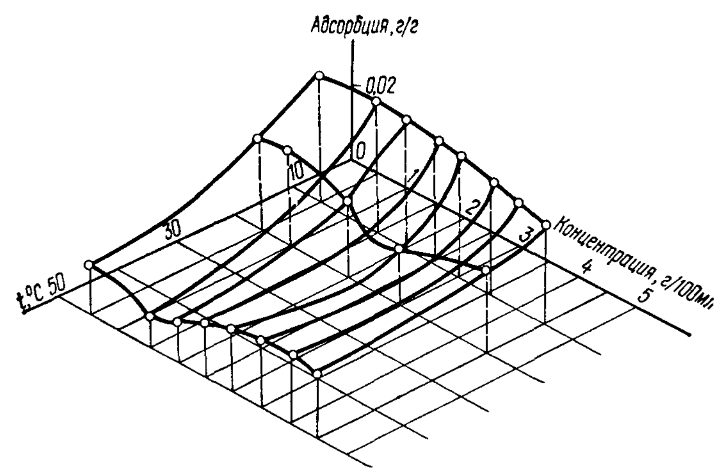


Рис. 2.16. Изотермы адсорбции поликарбоната из растворов в дихлорэтане на аэросиле в зависимости от температуры и концентрации.

ростом ее, как видно из рисунков, размер структур резко увеличивается. Соответственно и адсорбция повышается (см. рис. 2.15). Но, как уже отмечалось, с ростом размера агрегатов адсорбция увеличивается не безгранично. Падение адсорбции при концентрации выше 20,0 г/100 мл может быть связано с взаимодействием между растущими агрегатами, несколько снижающим величину адсорбции ЭД-5 на стеклосферах при 10° С.

С увеличением температуры возрастает тепловое движение молекул, что ведет к разрушению агрегатов в разбавленных растворах и уменьшению размеров агрегатов в концентрированных.

С ростом температуры происходит сдвиг начала структурообразования в сторону больших концентраций, размер агрегатов уменьшается, концентрационная зависимость размеров агрегатов с увеличением температуры становится менее заметной (см. рис. 2.3).

С учетом изложенного можно полагать [64], что в интервале низких концентраций (1,00—12,0 г/100 мл) повышение температуры с 10 до 25° С ведет к снижению адсорбции вследствие уменьшения степени структурирования

Для поликарбоната во всем исследованном интервале концентраций в растворах существуют агрегаты, размер которых уменьшается с температурой (см. рис. 2.15). Соответственно этому во всем интервале концентраций адсорбция также уменьшается с ростом температуры. При этом величина адсорбции при 10° С после концентрации 0,5 г/100 мл практически не зависит от концентрации, размер агрегатов при этом изменяется незначительно, а число агрегатов уменьшается (см. рис. 2.16). При 50° С величина адсорбции несколько возрастает после концентрации 3 г/100 мл. Соответственно этому увеличивается размер агрегатов в растворе. Более сложная зависимость адсорбции от концентрации в этой системе наблюдается при

Таблица 2.5

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ АГРЕГАЦИИ K_a ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ C И ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ В ТОЛУОЛЕ

Температура, °С	Концентрация C, г/100 мл	Размер агрегатов $\bar{r}_W$, мк	Количество $N \cdot 10^{-9}$, см	$K_a \cdot 10^5$
10	10,0	0,11	9,00	4,00
	15,0	0,14	0,80	0,49
	20,0	0,16	0,40	0,27
	30,0	0,20	0,09	0,08
	40,0	0,23	0,09	0,09
	50,0	0,25	0,09	0,09
	60,0	0,27	0,09	0,09
25	15,0	0,06	9,90	0,47
	20,0	0,09	3,40	0,41
	30,0	0,12	2,80	0,53
	40,0	0,14	1,70	0,38
	50,0	0,15	1,30	0,30
	60,0	0,16	1,20	0,27
40	20,0	0,04	20,0	0,21
	30,0	0,05	22,0	0,30
	40,0	0,05	24,0	0,33
	50,0	0,05	26,0	0,29
	60,0	0,05	27,0	0,25

20° С: на изотерме наблюдается минимум при концентрации примерно 2,5 г/100 мл. При сопоставлении этих данных с результатами определения размеров и количества агрегатов в единице объема (см. рис. 2.16 и табл. 2.5) видно, что при 20° С с ростом концентрации происходит заметное увеличение размера агрегатов. Вместе с тем зависимость количества агрегатов от концентрации проходит через минимум практически при той же концентрации (примерно 2 г/100 мл), при которой наблюдается минимум на изотерме адсорбции.

Таким образом, сопоставление результатов по адсорбции и структурообразованию при изменении температуры в исследованных адсорбционных системах указывает на непосредственную связь между адсорбцией и структурообразованием.

Рассматривая изменение адсорбции с температурой в интервале концентраций, в котором установлено существование агрегатов молекул, в работах [83, 64] проведено сопоставление величин адсорбции и констант агрегации.

В исследованных системах, как и в большинстве других полимерных систем, существует равновесие [85]

$$n \rightleftarrows Kn_A + K'n_a, \qquad (2.1)$$

где n — общее число молекул в единице объема; K_A — число молекул, связанных в агрегаты; K_c — число «свободных» молекул.

Отсюда константу агрегации можно выразить как отношение числа связанных молекул к общему количеству молекул в единице объема, т. е.

$$K_a = K'/K. \qquad (2.2)$$

Для расчета количества молекул в агрегате необходимо определить их размер.

Размер молекул ЭД-5 и поликарбоната рассчитывали по формуле [3]

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = Nl^2 \frac{1-\cos\alpha}{1+\cos\alpha}, \qquad (2.3)$$

где $(\bar{h}^2)^{1/2}$ — среднеквадратичное расстояние между концами цепи; N — полное число звеньев (связей) в молекуле; l — длина связи; α — угол, дополнительный до валентного.

Зная среднеквадратичное расстояние между концами цепи, можно рассчитать ее радиус инерции [3]

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = \sqrt{6}\,(\bar{r}^2)^{1/2}, \tag{2.4}$$

откуда

$$(\bar{r}^2)^{1/2} = \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{2,45}. \tag{2.5}$$

Сделав заведомо грубое приближение, а именно, предположив, что молекулы и агрегаты представляют собой сферы, было определено количество молекул в агрегате. При этом учитывали средний размер агрегатов, определенный экспериментально, а также общее количество молекул, связанных в агрегаты. Число связанных молекул мы рассчитывали, зная размер агрегатов и концентрацию агрегатов в единице объема исследуемого раствора.

Как видно из табл. 2.5, 2.6 и рис. 2.17, с увеличением концентрации величина $K_а$ уменьшается, особенно это заметно при низкой температуре.

Для системы эпоксидная смола — стеклосферы — толуол с повышением температуры размер агрегатов уменьшается, но количество их растет Величина адсорбции и $K_а$ проходят через максимум при 25° С (см. рис. 2.15 и 2.17). Вероятно, при этой температуре создаются оптимальные условия для перехода агрегатов на поверхность адсорбента. Из рис. 2.17 следует также, что максимальная величина $K_а$ наблюдается при 25° С и концентрации 30,0 г/100 мл. При этих же условиях наблюдается и оптимальное значение величины адсорбции (см. рис. 2.15).

Таким образом, при рассмотрении зависимости адсорбции от температуры в широком интервале концентраций необходимо учитывать изменение степени агрегации с ростом температуры. Во-первых, рост температуры способствует уменьшению размеров агрегатов, что в результате может приводить к уменьшению величины адсорбции. Это наблюдалось, например, в системе поликарбонат — ди-

Таблица 2.6

ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРА АГРЕГАТОВ, ИХ ЧИСЛА И КОНСТАНТЫ АГРЕГАЦИИ $K_а$ С ТЕМПЕРАТУРОЙ И КОНЦЕНТРАЦИЕЙ В СИСТЕМЕ ПОЛИКАРБОНАТ — ДИХЛОРЭТАН — АЭРОСИЛ

Температура, °С	C, г/100 мл	$\bar{r}_W$, мк	$N \cdot 10^{-10}$, см$^{-3}$	$K_а \cdot 10^{-6}$
10	0,5	0,076	2,30	10,50
	1,0	0,078	2,30	5,80
	2,0	0,080	2,50	3,40
	3,0	0,082	0,73	0,70
	4,0	0,085	0,91	0,70
20	0,5	0,047	2,30	2,54
	1,0	0,057	2,30	2,26
	2,0	0,066	0,48	0,36
	3,0	0,075	0,54	0,40
	4,0	0,075	0,97	0,54
50	0,5	0,040	21,0	1,43
	1,0	0,040	27,0	0,91
	2,0	0,042	19,8	0,39
	3,0	0,044	20,6	0,30
	4,0	0,048	20,0	0,34

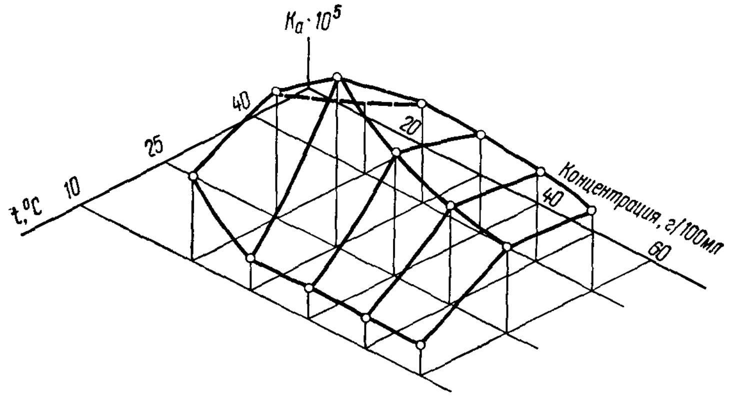


Рис. 2.17. Зависимость констант агрегации (K_a) от концентрации раствора и температуры в системе эпоксидная смола — толуол—стеклосферы.

хлорэтан — аэросил во всем интервале исследованных концентраций, а также в системе ЭД-5—толуол — стеклосферы в интервале концентраций 0—15 г/100 мл. Во-вторых, рассматривая изменение адсорбции с ростом температуры при больших концентрациях (например, для системы ЭД-5 — толуол — стеклосферы — при концентрациях, бóльших 15 г/100 мл), нужно принимать во внимание влияние температуры на уменьшение межагрегатного взаимодействия, которое способствует переходу агрегатов на поверхность адсорбента и увеличению адсорбции при повышении температуры (повышение адсорбции при 25° С по сравнению с 10° С). Оба эти фактора — изменение размеров агрегатов и степени межагрегатного взаимодействия с ростом температуры — и определяют изменение величины адсорбции с температурой, приводя к сложной зависимости ее от температуры. Вместе с тем при наличии агрегативного механизма адсорбции надо иметь в виду, что этот механизм сосуществует с адсорбцией неассоциированных молекул. Существование в растворе равновесия агрегат — молекула и малые значения константы агрегации показывают, что при адсорбции в растворе происходит смещение равновесия в результате предпочтительной (но не исключительной) адсорбции агрегатов. Экспериментальные данные, изложенные выше, показывают, что величины адсорбции больше, чем если бы адсорбировались только агрегаты. Действительно, с повышением концентрации растворов число молекул в растворе возрастает быстрее, чем число агрегатов (рис. 2.18) и соответственно константа агрегации падает. Следовательно, на ад-

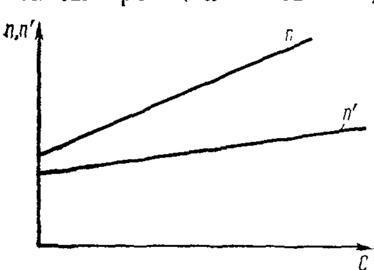


Рис. 2.18. Зависимость общего количества молекул в растворе (n) и числа молекул, связанных в агрегаты (n'), от концентрации раствора.

сорбцию агрегатов накладывается обычная адсорбция изолированных макромолекул, конформация которых, однако, отличается от таковых в разбавленных растворах вследствие эффекта перекрывания клубков.

2.3.3. Влияние молекулярной массы на адсорбцию

Влияние молекулярной массы на адсорбцию полимеров и олигомеров из концентрированных растворов исследовано только в некоторых работах [78, 79, 84]. Так, в [84] установлено, что в интервале молекулярных масс полиметилметакрилата 44 000—1 500 000 наблюдается закономерное возрастание адсорбции на поверхности алюминиевой фольги. При исследовании адсорбции эпоксидных смол [63] и полиуретанов на основе этиленгликоля, гексаэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата обнаружено не только изменение величины адсорбции с молекулярной массой, но и формы изотерм, что объясняется авторами с позиций влияния молекулярной массы полимера или олигомера на структурообразование в растворах — размер агрегатов и их число в единице объема.

Более подробно влияние молекулярной массы полимеров на адсорбцию исследовано в работах Шампа и сотр. [78]. Было установлено, что с ростом молекулярной массы адсорбция полиакриламида увеличивается при использовании непористого монтмориллонита, а в случае пористых адсорбентов она резко уменьшается. Кроме того, с ростом молекулярной массы минимум, наблюдаемый на изотермах адсорбции, смещается. При высоких молекулярных массах полимера на изотермах появляется второй минимум. Критическая концентрация, при которой появляется минимум, прямо пропорциональна $M^{-1/2}$ (рис. 2.19). Авторы считают, что именно при концентрациях, когда на изотермах появляется минимум, происходит фазовый переход, при котором начинается перекрывание полимерных клубков.

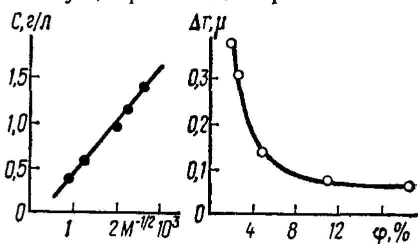


Рис. 2.19. Зависимость критической концентрации от молекулярной массы полимера.

Рис. 2.20. Зависимость толщины адсорбционного слоя эпоксидной смолы ЭД-5 на стеклопорошке от содержания наполнителя при адсорбции из 40%-ного раствора ЭД-5 в ДМФА.

Таким образом, рассмотрение имеющихся в литературе данных о влиянии различных факторов на адсорбцию полимеров и олигомеров из концентрированных растворов свидетельствует о необходимости учета структурных изменений, протекающих в растворе при изменении концентрации раствора, температуры, качества растворителя и других переменных. Непрерывное изменение характера структурообразо-

вания с концентрацией раствора, а также влияние указанных параметров на размер агрегатов, существующих в растворе, приводит к тому, что при адсорбции как полимеров, так и олигомеров из растворов в широком интервале концентраций не может быть однозначной зависимости адсорбции от качества растворителя, температуры и пр.

2.4. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НА СВОЙСТВА АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ ПРИ АДСОРБЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Адсорбционным слоем является тот слой макромолекул, который образуется на поверхности вследствие адсорбции на ней полимера или олигомера из раствора и в котором часть сегментов полимерных цепей или молекул олигомера находится во взаимодействии с поверхностью. Толщина такого слоя будет зависеть прежде всего от концентрации раствора, из которого он сформирован. В случае формирования адсорбционных слоев из разбавленных растворов их толщина и свойства обусловливаются конформацией адсорбированных молекул. При переходе к концентрированным растворам, когда с поверхностью адсорбента взаимодействуют не только отдельные макромолекулы, но и агрегаты молекул, толщина и другие свойства адсорбционных слоев должны определяться структурой агрегатов.

Ниже рассматриваются результаты определения толщин адсорбционных слоев полимеров и олигомеров, сформированных из концентрированных растворов, и другие свойства слоев.

2.4.1. Толщина адсорбционных слоев

Наиболее простой способ расчета толщины адсорбционного слоя основан на сопоставлении количества адсорбированного полимера и удельной поверхности адсорбента. При таком способе расчета толщины слоя полиметилметакрилата и других полимеров на поверхности алюминиевой фольги [84], сформированных из концентрированных растворов (до 56 г/л), получены значения толщины адсорбционных слоев, достигающие 0,7 мк, что свидетельствует об образовании слоев значительно толще, чем монослой.

В других работах для определения толщины слоев используется вискозиметрический метод [52, 86—89]. Так, Малинский и сотр. [89] при исследовании растворов и расплавов гуттаперчи и растворов изотактического полистирола, наполненных порошками корунда малой полидисперсности со средним диаметром частиц 5 мк и стеклянным порошком 3,6 и 10 мк, получили толщину слоев в пре-

делах 1—8 мк. Авторы пришли к выводу, сделанному нами ранее [4], о том, что на твердой поверхности адсорбируются уже существующие в растворе агрегаты молекул.

В работе [90] исследование толщины адсорбционных слоев вискозиметрическим методом проведено на системе эпоксидная смола ЭД-5 — стеклянный порошок — диметилформамид. Эта система удобна тем, что позволяет определить толщину слоя на адсорбенте не только в растворе олигомера, но и в чистом олигомере. Для исключения влияния структурообразования в системе вязкость ее определяли при бесконечном напряжении сдвига. Расчеты проводили с использованием уравнения Муни. Толщину адсорбционного слоя δ и δ' рассчитывали по формулам

$$\varphi_l/\varphi = \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3 \text{ и } \delta' = \Delta\varphi/\varphi S\rho, \qquad (2.6)$$

где φ_l — эффективная доля твердой фазы с адсорбированным слоем олигомера; $\Delta\varphi$ — доля полимера в адсорбционном слое; S и ρ — соответственно удельная поверхность и удельный вес стеклянного порошка.

Предварительно были проведены опыты по выяснению влияния на толщину адсорбционного слоя соотношения наполнитель — раствор

Как видно из рис. 2.20, с увеличением концентрации порошка в системе вначале происходит резкое падение величины δ, затем, после 5,0 об.%, толщина адсорбционного слоя практически не зависит от содержания наполнителя в растворе. Это явление объясняется на основании представлений об адсорбции агрегатов и отдельных молекул и влиянием количества адсорбента на этот процесс.

В дальнейшем все эксперименты, связанные с изучением влияния температуры и присутствия растворителя на толщину адсорбционного слоя, проводились в интервале объемных концентраций наполнителя в системе, равном 7,5—11,0%.

Как видно из приведенных в табл. 2.7 данных по определению толщин адсорбционных слоев, δ и δ' сопоставимы по величине. Это говорит о том, что экспериментально определенная удельная поверхность наполнителя будет соответствовать удельной поверхности, рассчитанной по размерам частиц. Вместе с тем данные, приведенные в табл 2.7, свидетельствуют о незначительном изменении толщины адсорбционного слоя при переходе от чистого олигомера к его концентрированному раствору. Это естественно, так как в растворах олигомеров нельзя ожидать столь значительного влияния растворителя, как в растворах полимеров, в которых размер макромолекулярных клубков в значительной степени зависит от активности растворителя

Нужно отметить, что в условиях экспериментов, проводимых в работе [90], происходит некоторое разрушение адсорбционного слоя олигомера на частицах наполнителя. В результате получаются заведомо заниженные значения толщины адсорбционных слоев по

Таблица 2.7

ЗАВИСИМОСТЬ ТОЛЩИНЫ АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ ЭД-5 НА СТЕКЛЯННОМ ПОРОШКЕ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ, ТЕМПЕРАТУРЫ И СОДЕРЖАНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ

ЭД-5	t, °C	φ	φ_l	$\Delta\varphi$	λ, мк	δ', мк
Без растворителя	25	0,075	0,125	0,050	0,075	0,090
	25	0,110	0,193	0,083	0,085	0,100
80%-ный раствор	25	0,075	0,132	0,057	0,085	0,100
	25	0,110	0,200	0,090	0,090	0,110
60%-ный раствор	25	0,075	0,127	0,052	0,080	0,095
	25	0,110	0,207	0,097	0,095	0,120
	40	0,110	0,219	0,109	0,100	0,130
	60	0,110	0,215	0,105	0,100	0,125
	80	0,110	0,216	0,106	0,100	0,125
30%-ный раствор	25	0,075	0,137	0,062	0,090	0,110
	25	0,110	0,216	0,106	0,100	0,125

сравнению с толщиной слоя, образующегося при смешении раствора олигомера с наполнителем в статических условиях. Это является одной из причин независимости определяемой из реологических данных толщины слоя от концентрации раствора и, главное, от температуры (табл. 2.7) Вероятно, частичное разрушение структуры адсорбционных слоев при повышении скорости сдвига способствует понижению толщины адсорбционного слоя до некоторой величины, не зависящей от температуры в исследуемом температурном интервале.

Как видно, даже в таких жестких условиях эксперимента сохраняется адсорбционный слой значительной толщины, что доказывает образование слоев, значительно превосходящих величину монослоя. Это подтверждает концепцию о переходе на поверхность агрегатов молекул при адсорбции из концентрированных растворов.

Оценку толщины адсорбционных слоев олигомеров различной природы Ермилов и сотр [91] проводили как по изотермам адсорбции, так и вискозиметрическим методом Ниже представлены толщины адсорбционных слоев пентафталевой смолы ПФ-060, образованных на поверхности TiO_2 и определенных по изотермам адсорбции:

Концентрация смолы в растворе, мас.%	5	20	40	45	50	55	60	65
Толщина слоя, Å	26	100	150	300	460	590	800	1020

Как видно, толщина слоя зависит от концентрации раствора, из которого формируется адсорбционный слой. Установлено также, что толщина слоя возрастает прямо пропорционально молекулярной массе олигомеров. Определение толщины адсорбционных слоев олигоэфиров, сформированных из растворов различных концентраций на TiO_2, вискозиметрическим методом [91] показало, что если в разбавленных растворах толщина слоев составляет 20—40 Å, то в кон-

центрированных она достигает 1000 и более ангстрем. Толщина слоя, как было показано, зависит также от природы растворителя и адсорбента.

Таким образом, как видно из приведенных данных, при адсорбции из концентрированных растворов полимеров и олигомеров образуются адсорбционные слои значительно толще, чем монослой, что обусловлено взаимодействием с поверхностью адсорбента не только отдельных молекул, но и их агрегатов.

2.4.2. Зависимость доли адсорбированных сегментов полимерных молекул от концентрации раствора

Как отмечалось в гл. I, при исследовании адсорбционных слоев полимеров, сформированных из разбавленных растворов, установлено изменение конформаций адсорбированных молекул с возрастанием степени покрытия поверхности, т. е. по мере роста величины адсорбции, а именно: если при небольших степенях покрытия молекулы адсорбируются многими сегментами, то с увеличением адсорбции доля связанных сегментов уменьшается и молекулы простираются в раствор в виде петель.

При рассмотрении структуры адсорбционных слоев полимеров, сформированных из концентрированных растворов, нужно учитывать, что эти слои образованы агрегатами молекул, которые при адсорбции переходят на поверхность (см. раздел 2.2).

Доля сегментов молекул, входящих в агрегат и непосредственно взаимодействующих с поверхностью адсорбента, должна быть невелика и, возможно, значительно меньше, чем доля связанных сегментов молекул, адсорбированных из разбавленных растворов, даже при максимальных степенях покрытия поверхности адсорбента.

В работах [70, 92] предпринята попытка определить долю связанных сегментов в адсорбционном слое, сформированном из концентрированного раствора, и сопоставить эти результаты с данными по изотермам адсорбции. Это исследование было проведено на системах поликарбонат — аэросил и олигоэтиленгликоль — ОЭГА — аэросил. Методика определения доли связанных сегментов p аналогична описанной в работе [69].

Рассмотрим результаты исследования. При адсорбции ОЭГА и поликарбоната на аэросиле на адсорбент переходят агрегаты молекул, в результате чего в растворах непосредственно после адсорбции агрегаты не обнаруживаются или их количество значительно уменьшается (см гл. III).

Рассмотрим зависимости величин адсорбции и доли связанных сегментов p от концентрации раствора в исследованных системах (рис. 2.21).

Как видно, изотермы адсорбции для ПК и ОЭГА (из растворов в ДХЭ) представляют собой кривые с максимумом, что связано с

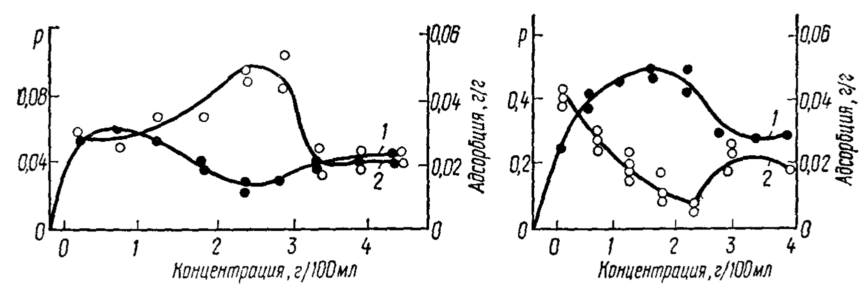


Рис. 2.21. Изотерма адсорбции (1) и зависимость доли связанных сегментов от концентрации раствора (2) в системе поликарбонат — дихлорэтан — аэросил при 20° С.

Рис. 2.22. Изотерма адсорбции (1) и зависимость доли связанных сегментов от концентрации раствора (2) в системе олигоэтиленгликольадипинт — дихлорэтан — аэросил при 20° С.

начинающимся структурированием в растворе вследствие усиления взаимодействия между агрегатами при возрастании их количества, приводящим к некоторому уменьшению адсорбции при достижении определенной концентрации; в системе ПК — дихлорэтан — аэросил величина этой концентрации равна 1,00 г /100 мл, в системе ОЭГА — дихлорэтан — аэросил — 2,30 г/100 мл.

При анализе результатов определения доли связанных сегментов обращают на себя внимание прежде всего действительно небольшие величины p для исследованного полимера: в системе ПК — дихлорэтан — аэросил p равна 0,04—0,08, в то время как для большинства полимеров при адсорбции из разбавленных растворов значения p достигают 0,4—0,5, т. е. почти на порядок выше. Это подтверждает предположение о том, что при адсорбции агрегатов на поверхности только небольшая доля сегментов молекул, входящих в агрегат, непосредственно связывается с адсорбентом

Из рис. 2.21 и 2.23 также видно, что зависимость p от концентрации раствора полимера или олигомера антибатна зависимости величины адсорбции от концентрации. В результате на кривой наблюдаются максимумы в тех областях, где на изотермах адсорбции существуют минимумы, т. е. чем меньше адсорбция, тем больше доля связанных сегментов.

Известно, что при адсорбции из разбавленных растворов p уменьшается с возрастанием степени покрытия поверхности, что объясняется изменением конформации адсорбированных цепей с ростом концентрации раствора, из которого формировался адсорбционный слой.

Мы можем предположить, что в случае, когда адсорбционный слой состоит из агрегатов молекул, возможно изменение формы агрегатов в слоях, сформированных из растворов различных концентраций, а именно: при возрастании величины адсорбции, а следовательно, и степени покрытия поверхности агрегаты деформируются и как

бы вытягиваются в раствор над адсорбентом, в результате чего степень их связывания с поверхностью, характеризуемая величиной p, уменьшается, а толщина слоя возрастает; при меньшей же величине адсорбции и, следовательно, меньшей степени покрытия поверхности агрегаты как бы «растекаются» по поверхности адсорбента, что приводит к резкому возрастанию величины p. Такое резкое увеличение p наблюдается, например, в области концентраций 2,00—3,00 г/100 мл для системы ПК — дихлорэтан — аэросил. Для системы ОЭГА — дихлорэтан — аэросил (см. рис. 2.22) наблюдается такая же картина: в области концентраций 1,00—2,50 г/100 мл, где происходит значительное возрастание адсорбции, значение p резко уменьшается.

Для системы ОЭГА — толуол — аэросил (см. рис. 2.23), в которой изотерма не достигает насыщения и происходит монотонное возрастание величины адсорбции с ростом концентрации, доля связанных сегментов все время уменьшается в области исследованных концентраций раствора

Таким образом, в отличие от разбавленных растворов, при адсорбции из которых величина p всегда монотонно уменьшается с возрастанием концентрации раствора, при адсорбции из концентрированных растворов, как видно из представленных данных, величина p может изменяться также немонотонно с ростом концентрации раствора, как и величина адсорбции. Вместе с тем результаты, представленные на рис. 2.22 и 2.23, показывают, что качество растворителя, из которого формируется адсорбционный слой, отражается на его свойствах Для ОЭГА толуол — растворитель, худший по термодинамическим качествам, чем дихлорэтан. Размеры агрегатов в плохом растворителе для ОЭГА больше, чем в хорошем. Переход больших агрегатов на поверхность, способствуя возрастанию величин адсорбции ОЭГА (см. рис. 2.22 и 2.23), приводит к тому, что степень связывания их с поверхностью значительно меньше (меньшие величины p), чем степень связывания меньших агрегатов.

На основании полученных результатов может быть сделан вывод о том, что переход на твердую поверхность агрегатов молекул, происходящий при адсорбции из концентрированных растворов полимеров и олигомеров, приводит к образованию адсорбционных слоев, в которых доля связанных сегментов молекул, непосредственно взаимодействующих с поверхностью, невелика, а это заведомо обусловливает непрочную их связь с поверхностью При этом степень связывания агрегатов молекул

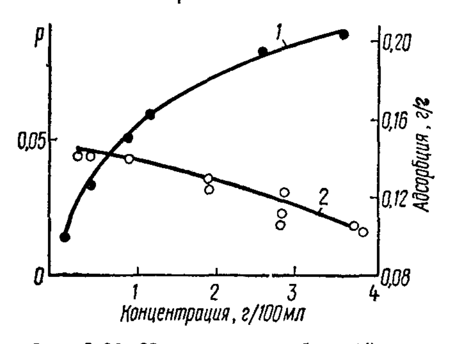


Рис. 2.23. Изотерма адсорбции (*1*) и зависимость доли связанных сегментов от концентрации раствора (*2*) в системе олигоэтиленгликольадипинат — толуол — аэросил при 20° С.

полимеров и олигомеров с поверхностью зависит не только от степени покрытия поверхности, но и от структуры раствора, определяемой концентрацией и качеством растворителя, из которого формируется адсорбционный слой.

Таким образом, экспериментальные результаты по исследованию свойств адсорбционных слоев, сформированных из концентрированных растворов, подтверждают предположение о том, что из концентрированных растворов на поверхность адсорбента переходят агрегаты молекул, обусловливая тем самым образование слоев значительно больших толщин, чем монослой. Вместе с тем адсорбционное взаимодействие молекул олигомеров и полимеров (а также их агрегатов) с поверхностью еще в растворе и ограничение их подвижности приводят к изменению условий формирования адсорбционного слоя.

Непрерывное изменение характера структурирования с концентрацией раствора существенно отражается и на структуре адсорбционных слоев, обусловливая сложное изменение некоторых параметров полученных из растворов различных концентраций.

* * *

Анализ приведенных экспериментальных данных и представлений показывает, что адсорбции полимеров из концентрированных и разбавленных растворов во многом отличаются. Вместе с тем следует отметить, что исследований в области адсорбции из концентрированных растворов еще недостаточно, чтобы сделать о ней такие же четкие выводы, какие можно сделать об адсорбции из разбавленных растворов. Многие вопросы остаются еще далеко не ясными. Прежде всего отсутствует теоретическое описание процесса, которое позволило бы дать изотерму адсорбции из раствора в широком диапазоне концентраций — от разбавленного до концентрированного.

Недостаточно ясен и сам механизм предпочтительной адсорбции агрегатов и не развиты достаточно термодинамические представления о различии в растворимости в данном растворителе макромолекул, находящихся в форме статистических клубков или агрегированных в те или иные агрегаты. Нерешенной проблемой остается детальная оценка равновесия в концентрированном растворе между агрегатами и изолированными макромолекулами и, хотя эта проблема относится больше к структуре растворов, решение ее необходимо для понимания адсорбции.

Необходимо рассмотрение вопроса о конкурирующей адсорбции агрегатов и изолированных макромолекул с учетом равновесия между ними, описываемого константами агрегации. Если даже в твердой фазе, в наполненном полимере, твердая поверхность наполнителя влияет на структуру прилегающего поверхностного слоя, то следует допустить также и влияние поверхности самого адсорбента на явления структурообразования в растворе и на возможность изменения характера структур или их разрушения под воздействием поля по-

верхностных сил. Однако адсорбируемые агрегаты и изолированные макромолекулы, занимая одновременно поверхность адсорбента, могут приводить к изменению степени агрегации молекул в поверхностном слое, так как под влиянием поверхности адсорбированные изолированные молекулы могут присоединиться к агрегатам, а их взаимодействие в поверхностном слое, учитывая непрочную связь молекул в агрегате, может привести к изменению формы агрегата или изменению его структуры по сравнению со структурой агрегата в объеме.

Таким образом, рассмотренная нами область открывает широкие возможности для дальнейших исследований большого числа нерешенных вопросов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simha R., Zakin J.* Commpression of flexible chain molecules in solutions.— J. Chem. Phys., 1960, **33**, N 6, p. 1791—1793.
2. *Hayashi H., Hamada F., Nakajima A.* Direct measurement of polymer dimensions in concentrated solutions by small-angle X-ray scattering.— Macromolecules, 1974, **7**, N 6, p. 959—961.
3. *Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я.* Структура макромолекул в растворах.— М. : Наука, 1964.— 720 с.
4. *Липатов Ю С.* Исследование структурообразования в концентрированных растворах полимеров и в наполненных полимерах : Автореф. дис. ... д-ра хим. иаук.— М., 1964.— 22 с.
5. *Липатов Ю. С., Прошлякова Н. Ф.* Современные представления о гелеобразовании в растворах полимеров и строение гелей.— Успехи химии, 1961, **30**, № 4, с. 513—531.
6. *Слонимский Г. Л., Китайгородский А. И., Белавцева В. М. и др.* Надмолекулярная структура водного студня желатины.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1968, **10**, № 9, с. 640—641.
7. *Моравец Г.* Макромолекулы в растворе.— М. : Мир, 1967.— 398 с.
8. *Doty P., Wagner H., Sinyer S.* The association of polymer molecules in dilute solution.— J. Phys. Coll. Chem., 1947, **51**, N 1, p. 32—57.
9. *Salovey P., Gebauer R.* Molecular aggregation in poly (vinyl chloride).— J. Appl. Polym. Sci., 1973, **17**, N 9, p. 2811—2820.
10. *Каргин В. А., Факиров С. Х., Бакеев Н. Ф.* Новый метод наблюдения структуры полимеров в электронном микроскопе.— Докл. АН СССР, 1964, **159**, № 4, с. 885—886.
11. *Orwoll R. A.* The polymer-solvent interaction parameter.— Rubber Chem. Techn., 1977, **50**, N 3, p. 451—479.
12. *Тагер А. А., Древаль В. Е.* Вязкость и теплоты активации концентрированных растворов полимеров в зависимости от концентрации, температуры и природы растворителя.— Докл. АН СССР, 1962, **145**, № 1, с. 136—399.
13. *Тагер А. А., Древаль В. Е., Хасина Ф. А.* Концентрированные растворы полимеров. III Исследование вязкости растворов полиизобутилена в разных растворителях.— Высокомолекуляр. соединения, 1963, **5**, № 3, с. 432—439.
14. *Древаль В. Е., Тагер А. А., Фомина А. С.* Концентрированные растворы полимеров. IV. Исследование вязкости растворов полистирола в разных растворителях.— Высокомолекуляр. соединения, 1963, **5**, № 9, с. 1404—1410.
15. *Dreval V. E., Lutsky M. S., Tager A. A., Vinogradov G. V.* Rheological behaviour of cencentrated polystyrene solutions in good and in a poor solvent.— J. Polym. Sci. C, 1968, **23**, p. 181—192.
16. *Тагер А. А., Древаль В. Е., Курбаналиев М. и др.* Влияние природы полимера и растворителя на реологическое поведение и структурообразование концентрированных растворов полимеров.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А., 1968, **10**, № 9, с. 2044—2057.

17. *Тагер А. А., Древаль В. Е., Ботвинник Г. О. и др.* Влияние природы растворителя на вязкость разбавленных и концентрированных растворов полимеров с различной жесткостью цепи.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1972, **14**, № 6, с. 1381—1389.
18. *Тагер А. А.* Термодинамическая устойчивость систем полимер — растворитель и полимер — полимер.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1972, **14**, № 12, с. 2690—2706.
19. *Onogi S., Kimura S., Kato T., Masuda T., Miyanaga N.* Effect of molecular weight and concentration on flow properties of concentrated polymer solutions.— J. Polym. Sci. C, 1966, **15**, p. 381—406.
20. *Gandhi K. S., Williams M. C.* Solvent effect on the viscosity of moderately concentrated polymer solutions.— J. Polym. Sci. C,, 1971, N 35, p. 211—234.
21. *Ефремов И. Ф., Ковылов А. Е., Лавров И. С.* Структурообразование в водных дисперсиях полиакрилонитрила.— Коллоид. журн., 1972, **34**, № 5, с. 766—769.
22. *Beever R. B.* Dependence of association in polyacrylonitrile solutions on the molecular volume of the non-solvent.— J. Appl. Polym. Sci., 1970, **14**, N 2, p. 505—508.
23. *Vogt P., Elias H-G.* Multimerization: Association und Aggregation.— Makromol. Chem., 1972, **157**, S. 257—262.
24. *Dautzenberg H.* Light scattering investigations on moderately concentrated solutions.— J. Polym. Sci. C, 1972, **39**, p. 123—131.
25. *Тагер А. А., Вшивков С. А., Андреева В. М., Секаяева Т. В.* Исследования структуры растворов полиоксиметилена с нижними критическими температурами смещения.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1974, **16**, № 1, с. 9—14.
26. *Cumberti C., Ferrando R.* Electron microscope investigation of poly (ethylene oxide) supermolecular particles in solution.— Polymer, 1972, **13**, N 8, p. 379—384.
27. *Kolnibolotvhuk N. K., Klenin V. J., Frenkel S. Y.* Formation of supermolecular order in aqueous solutions of poly (vinyl alkohol) in a turbulent flow.— J. Polym. Sci. C, 1974, **44**, p. 119—129.
28. *Hengstenberg I., Schung E.* Über die Assoziation von Polyvinylchlorid in lösung.— Makromol. Chem., 1964, **74**, S. 55—70.
29. *Gandhi K. S., Williams M. C.* Effect of solvent character on polymer entaglements.— J. Appl. Polym. Sci., 1972, **16**, N 10, p. 2721—2725.
30. *Scholtan Z., Yung L. L.* Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskositätszahle, des spezifischen Volumen und des zweites Virialkoeffizienten bei niedermolekularen Polypropylenglykogen.— Makromol. Chem., 1967, **108**, S. 104—128.
31. *Satoshi Moritomo.* Ordering in polystyrene oligomer liquid.— Nipon Kodaku Drassi, 1970, **91**, N 2, p. 182—183.
32. *Strazielle.* Etude par diffusion de la lumière des hétérogéneités renconfrées dans les solutions de polyoxyéthylène.— Makromol. Chem., 1968, **119**, p. 50—63.
33. *Лирова В. И., Латышев Ю. В., Петров Н. А., Смолянский А. Л., Тагер А. А.* Молекулярная ассоциация полиоксипропиленполиолов.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1973, **15**, № 1, с. 142—147.
34. *Elias H.-G., Bareiss R.* Assoziation von Makromoleküln.— Helv. Chim. acta, 1965, **48**, N 1, S. 53—65.
35. *Sperling L. H., Tasterwood.* Chemical and physical nature of insolubles: acetone solutions of cellulose acetate.— J. Appl. Polym. Sci., 1960, **4**, N 10, p. 25—33.
36. *Кленин В. И., Колниболотчук Н. К.* Надмолекулярные частицы в растворах ацетилцеллюлозы.— В кн.: Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий. М. : Наука, 1966, с. 32—38.
37. *Кленин В. И., Кленина О. В.* Надмолекулярные частицы в растворах ацетилцеллюлозы. 2. Влияние ионов кальция.— В кн.: Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий. М. : Наука, 1966, с. 39—44.
38. *Кленин В. И., Рыбакова И. Д., Гликман С. А.* Исследование формы и размеров частиц коллоидных растворов эфиров целлюлозы.— Коллоид. журн., 1962, **24**, № 6, с. 696—701.
39. *Алексеева В. М., Фихман В. Д., Кленин В. И.* Влияние надмолекулярной структуры растворов теплостойкого поливинилхлорида на свойства получен-

ных из него волокон.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1970, **12**, № 11, с. 2532—2540.
40. *Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И.* Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем.— Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 1977.— 176 с.
41. *Heller W., Pangonis W. J.* Light scattering of spherical colloidal particles.— J. Chem. Phys., 1954, **22**, N 5, p. 948—949.
42. *Heller W., Pangonis W. J.* Theoretical investigations of the light scattering of colloidal spheres. I. The specific turbidity.— J. Chem. Phys., 1957, **26**, N 3, p. 498—506.
43. *Heller W., Bhatnagar H. Z., Nakagaki W.* Theoretical investigation on the light scattering of spheres.— J. Chem. Phys., **36**, N 5, p. 1163—1170.
44. *Ушаков С. Н., Крепчаев В. А., Лаврентьева Е. М., Подгорская К. С.* Синтез водорастворимых гелей поливинилового спирта.— Высокомолекуляр. соединения, 1966, **9**, № 9, с. 1514—1516.
45. *Matsumo T., Inagaki H.* Über die Lösungszustand des Polyvinylalkohols in Wasser. I.— Makromol. Chem., 1962, **53**, S. 130—140.
46. *Matsuo T., Inagali H.* Über das Lösungszustand des Polyvinylalkohol in Wasser. II.— Makromol. Chem., 1976, **55**, S. 150—166.
47. *Славнова С. С., Чесунов В. М., Павлов С. А., Гордеева А. Г.* Спектрофотометрическое исследование растворов поливинилхлорида и определение размеров надмолекулярных образований по светорассеянию.— Науч. тр. Моск. технол. ин-та лег. пром-сти, 1965, вып. 31, с. 44—53.
48. *Липатов Ю. С., Перышкина Н. Г., Сергеева Л. М.* Исследоваиие взаимодействия полимеров с наполнителями. IV. Адсорбция стекловолокном желатины, полиметакриловой кислоты и ее сополимеров из растворов.— Высокомолекуляр. соединения, 1962, **4**, № **4**, с. 596—599.
49. *Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Максимова В. П.* Исследование взаимодействия полимеров с наполнителями. 2. Адсорбция полимеров стекловолокном из раствора.— Высокомолекуляр. соединения, 1960, **8**, № 10, с. 1569—1574.
50. *Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.* О связи между адсорбцией полимеров из растворов и их адгезией к твердой поверхности.— Докл. АН БССР, 1962, **6**, № 1, с. 42—44.
51. *Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.* Исследоваиие адсорбции полимеров стекловолокном из растворов.— В кн.: Ионообмен и сорбция из растворов. Минск : Изд-во АН БССР, 1968, с. 68—72.
52. *Малинский Ю. М.* О влиянии твердой поверхности на процессы релаксации и структурообразования в пристенных слоях полимеров.— Успехи химии, 1970, **39**, № 8, с. 1511—1535.
53. *Малинский Ю. М.* Релаксация и структурообразование в тонких полимерных прослойках.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1968, **10**, № 12, с. 2662—2667.
54. *Богомолова Е. П., Трапезников А. А., Федотов В. Н.* Адсорбция полиэфира и его фракций на двуокиси титана в широком интервале концентраций.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1970, **12**, № 6, с. 1216—1222.
55. *Богомолова Е. П., Трапезников А. А., Шалопалкина Т. Г.* Адсорбция эпоксидной смолы на порошках AlCl и NaCl.— Коллоид. журн., 1975, **37**, № 2, с. 224—229.
56. *Ермилов П. И.* Адсорбция рабочих растворов пентафталевой кислоты на пигментах.— Лакокрасоч. материалы и их применение, 1969, № 1, с. 18—21.
57. *Якунина Г. В., Ермилов П. И.* Изучение диспергирующего и стабилизирующего действия фракций пентафталевой смолы.— Лакокрасоч. материалы и их применение, 1972, № **4**, с. 14—16.
58. *Захарычев В. П., Ермилов П. И.* Определение толщины адсорбционно-сольватных слоев лаковых смол на поверхности пигментов.— Лакокрасоч. материалы и их применение, 1972, № 5, с. 3—6.
59. *Еременко Б. В., Платонов Б. Э., Усков И. А., Любченко И. Н.* Электрокинетический потенциал кварца в водных растворах полиоксиэтилена.— Коллоид. журн., 1974, **36**, № 2, с. 240—244.

60. *Киселев А. В., Ковалева Н. В., Хопина В. В., Элтеков Ю. А.* Адсорбционные слои полиэтиленгликолей на поверхности рутила и их исследование газохроматографическим методом.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1974, **16**, № 5, с. 1142.
61. *Липатов Ю. С., Тодосийчук Т. Т., Сергеева Л. М.* Адсорбция олигоэтиленгликольадипината на твердых поверхностях и структурообразование в его растворах.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. В, 1972, **14**, № 2, с. 121—123.
62. *Сергеева Л. М., Чеснокова Н. А., Тодосийчук Т. Т., Забаровская Е. И.* Изучение адсорбции эпоксидных смол на стекловолокне.— В кн.: Гетерогенные полимерные материалы. Киев : Наук. думка, 1973, с. 96—102.
63. *Ермилов П. И.* Диспергирование пигментов.— М. : Химия, 1971.— 300 с.
64. *Lipatov Yu.* Adsorption of polymers from concentrated solutions.— Progr. Colloid and Interface Sci., 1976, **61**, N 1, p. 12—23.
65. *Каргин В. А., Папков С. П.* Коллоидные полимерные системы.— В кн.: Энциклопедия полимеров. М. : Сов. энциклопедия, 1972, т. 1, с. 1072—1076.
66. *Сергеева Л. М., Тодосийчук Т. Т., Липатов Ю. С.* Исследование адсорбции олигомеров на стекле.— В кн.: Структура и свойства поверхностных слоев полимеров. Киев : Наук. думка, 1972, с. 68—74.
67. *Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Тодосийчук Т. Т., Чеснокова Н. Н.* Исследование адсорбции полимеров и олигомеров на неорганических наполнителях.— В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев : Наук. думка, 1971, с. 73—78.
68. *Debye P.* Angular dissimmetry of the critical opalescence in liquid mixtures.— J. Chem. Phys., 1959, **37**, № 3, p. 680—687.
69. *Fontana B., Thomas J.* The configuration of adsorbed alkylmethacrylate polymer by infrared and sedimentation studies.— J. Phys. Chem., 1961, **65**, N 3, p. 480—487.
70. *Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Тодосийчук Т. Т., Храмова Т. С.* Зависимость доли адсорбированных сегментов полимерных молекул от концентрации растворов.— Коллоид. журн., 1975, **37**, № 2, с. 280—284.
71. *Debye P., Chu B., Wolzmann D.* Critical opalescence of polystyrene in cyclohexane: range of molecular forces and radius of giration.— J. Chem. Phys., 1962, **36**, N 7, p. 1803—1808.
72. *Эскин В. Е., Нестеров А. Е.* Критическая опалесценция растворов полинафтилметакрилата и свойства полимерных клубков вблизи точки высаживания.— Высокомолекуляр. соединения, 1966, **8**, № 6, с. 1045—1050.
73. *Эскин В. Е., Нестеров А. Е.* Концентрационная зависимость размеров клубков в плохих растворителях.— Коллоид. журн., 1966, **28**, № 6, с. 904—909.
74. *Тульбович В. И., Приймак Э. И.* Адсорбция эпоксидной смолы на кремнеземистых наполнителях.— Журн. физ. химии, 1969, **43**, № 4, с. 960—962.
75. *Schütte H.* Über die Adsorption von Bindmitteln an Pigmente.— Plaste und Kautschuk, 1964, **11**, N 4, S. 960—962.
76. *Schütte H.* Anrebung von Pigmenten unter Berüksichtingung der Adsorption.— Plaste und Kautschuk, 1964, **11**, N 7, S. 431—434.
77. *Трапезников А. А., Зацепина Т. И., Грачева Т. А., Щербакова Р. Н., Огарев В. А.* Монослои полидиметилсилоксановых полимеров. Реологические свойства и микроструктура паст с наполнителем.— Докл. АН СССР, 1965, **160**, № 1, с. 174—176.
78. *Schamp N., Huylebroek J.* Adosption of polymers on clays.— J. Polym. Sci. : Polym. Symp., 1973, N 42, pt 2, p. 553—562.
79. *Кузнецова Л. Е., Серб-Сербина Н. Н.* Влияние добавок поливинилового спирта на процессы структурообразования в водных дисперсиях глинистых минералов.— Коллоид. журн., 1968, **30**, № 6, с. 853—859.
80. *Greenland J.* Adsorption of polyvinylalkoholes by montmorrilonite.— J. Colloid. Sci., 1963, **18**, N 6, p. 853—859.
81. *Малеев И. И., Солтыс М. Н., Полонский Т. М., Присяжный В. М.* Особенности адсорбции полиакриловой и полиметакриловой кислот.— В кн.: Структура и свойства поверхностных слоев полимеров. Киев : Наук. думка, 1972, с. 74—78.

82. *Липатов Ю. С., Храмова Т. С., Тодосийчук Т. Т., Сергеева Л. М.* Исследование адсорбции поликарбоната и полистирола методом ядерного магнитного резонанса.— Коллоид. журн., 1977, **39**, № 1, с. 174—177.
83. *Lipatov Y., Sergeeva L.* Adsorption of polymers from concentrated solutions.— Adv. Colloid and Interface Sci., 1976, **6**, N 1, p. 1—92.
84. *Killmann E., Schiebener E.* Die Adsorption von Makromoleküln. IV.— Makromol. Chem., 1962, **57**, S. 212—219.
85. *Липатов С. М.* Высокополимерные соединения (лиофильные коллоиды).— Ташкент : Изд-во АН БССР, 1943.— 162 с.
86. *Doroszkowski A., Lamborne R.* A viscometric technique for determining the layer thickness of polymer adsorbed on titanium dioxide.— J. Colloid and Interface Sci., 1968, **26**, N 2, p. 214—221.
87. *Бахрах Г. С., Малинский Ю. М.* К оценке толщины адсорбционно-сольватного слоя битумов на поверхности минеральных частиц.— Коллоид. журн., 1969, **31**, № 1, с 8—12.
88. *Cross M. M.* Kinetic interpretation of non-newtonian flow.— J. Colloid and Interface Sci., 1970, **33**, N 1, p. 30—35.
89. *Малинский Ю. М., Эпельбаум И. В., Иванова Л. И. и др.* Оценка толщины адсорбированного слоя полимеров на твердых поверхностях.— Высокомолекуляр. соединения, 1966, **8**, № 11. с. 1886—1889.
90. *Липатов Ю. С., Тодосийчук Т. Т., Сергеева Л. М., Шумский В. Ф.* Исследование толщины адсорбционных слоев олигомеров на твердой поверхности.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1973, **15**, № 10, с. 2243—2248.
91. *Захарычев В. П., Щелканова Т. С., Ермилов П. И.* Структурообразование в растворах олигомеров и формирование сорбционных слоев на пигментной поверхности.—В кн.: Гетерогенные полимерные материалы. Киев : Наук. думка, 1973, с. 110—118.
92. *Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Тодосийчук Т. Т., Храмова Т. С.* Об особенностях адсорбции макромолекул из концентрованных растворов.— Докл. АН СССР, 1974, **218**, № 5, с. 1144—1146.

Глава 3 О СТРУКТУРЕ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕРОВ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Проблема структуры поверхностных или граничных слоев полимеров на твердой поверхности является одной из центральных в теории адсорбции и адгезии полимеров. Ранее установлено [1], что в результате адсорбционного взаимодействия с поверхностью происходит ограничение числа возможных конформаций макромолекул на поверхности, в результате чего меняются релаксационное поведение полимера в граничных слоях и плотность его упаковки.

Можно полагать, что плотность полимера в граничных слоях на твердой поверхности является функцией следующих переменных — энергии когезии полимера, свободной поверхностной энергии твердого тела (эти величины определяют энергию взаимодействия на межфазной границе) и гибкости полимерной цепи. В зависимости от соотношения этих факторов изменения физических свойств поверхностных слоев на разных удалениях от поверхности будут различными.

В настоящей главе приводятся и обсуждаются результаты, характеризующие изменения свойств поверхностных или граничных слоев по мере удаления от границы раздела.

3.1. О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СТРУКТУРЫ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ В СВЯЗИ С АГРЕГАТИВНЫМ МЕХАНИЗМОМ АДСОРБЦИИ

Из теоретических представлений о процессе адсорбции, развитых ранее (см. гл. 1 и 2), следует, что свойства полимера в поверхностном слое будут изменяться немонотонно по мере удаления от поверхности.

Первой причиной этого может являться различие в распределении плотностей сегментов адсорбированных цепей, которое было

теоретически рассчитано различными авторами (см. гл. 1). Однако отмеченные распределения выведены для случаев изолированных полимерных цепей и поэтому невозможно экспериментально оценить вклад этого фактора в свойства адсорбционных слоев на твердой поверхности.

Другая причина заключается в агрегативном характере адсорбции реальных систем. Для них было показано, что на поверхность адсорбента предпочтительно из раствора переходят агрегаты макромолекул, образующиеся в растворах уже в области малых концентраций. В зависимости от концентрации раствора число и размер агрегатов меняются, что и определяет сложную структуру адсорбционного слоя. Дополнительным фактором, оказывающим влияние на структуру адсорбционного слоя, может быть соотношение адсорбент — раствор (см. гл. 2). В зависимости от этого соотношения могут наблюдаться случаи, когда все агрегаты из раствора переходят на поверхность, и если при этом не достигается насыщения, на оставшейся поверхности адсорбируются изолированные макромолекулы. Таким образом, адсорбционный слой образуется двумя структурными единицами — изолированными макромолекулами и макромолекулярными агрегатами. Из-за трудностей оценки конформаций полимерных цепей вблизи границы раздела число экспериментальных исследований структуры адсорбционных слоев, сформированных даже из разбавленных растворов, невелико (см. гл. 1). При рассмотрении структуры адсорбционных слоев, формирующихся из концентрированных растворов, необходимо учитывать, что с увеличением концентрации раствора происходит изменение как конформации молекул, так и условий их взаимодействия. Образование молекулярных агрегатов в растворах олигомеров и полимеров приводит к тому, что при каждой концентрации раствора адсорбируемые частицы отличаются друг от друга как по форме, так и по размерам. Соответственно этому изменяются условия контакта молекул и их агрегатов с поверхностью адсорбента и, следовательно, структура адсорбционного слоя.

В работах [2—5] исследованы некоторые свойства адсорбционных слоев полимеров и олигомеров, сформированных из их концентрированных растворов В работах [2, 3] проведено исследование молекулярной подвижности в адсорбционных слоях эпоксидной смолы ЭД-20 и линейного полиуретана на основе олигодиэтиленгликольадипината и 2,4-толуилендиизоцианата методом диэлектрической релаксации.

На рис. 3.1 представлены температурные зависимости диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ для эпоксидной смолы, адсорбированной на стеклопорошке из растворов различных концентраций. Как видно из рисунка, процесс релаксации молекул для ЭД-20 с увеличением толщины адсорбционного слоя сдвигается в сторону высоких температур. Для полиуретана наблюдается такая же зависимость. Это обусловлено ограничением подвижности молекул, адсорбированных на поверхности. Более ясная картина изменения молекулярной

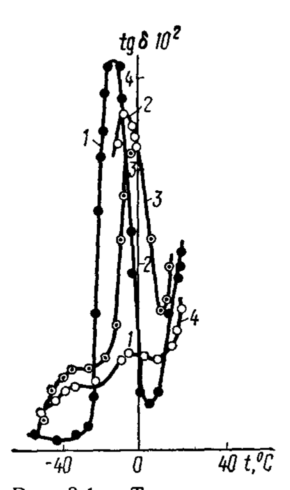


Рис. 3.1. Температурная зависимость tg δ эпоксидной смолы, адсорбированной на стекле из растворов разной концентрации:
1 — чистая смола; 2 — 10; 3 — 40; 4 — 80 г/100 мл

подвижности в адсорбционном слое видна из зависимости температурного смещения процессов релаксации от эффективной толщины слоя (рис. 3.2). Как видно из рисунка, эта зависимость проходит через максимум при некоторой толщине адсорбционного слоя. В случае эпоксидной смолы характер зависимости tg δ от концентрации одинаков независимо от того, из раствора в каком из исследованных растворителей сформирован адсорбционный слой.

Наблюдаемую картину авторы объясняют следующим образом. При адсорбции из растворов достаточно малой концентрации (толщина слоя небольшая) происходит неполное заполнение поверхности, межмолекулярное взаимодействие в адсорбционном слое в этом случае еще невелико. Поэтому смещение tg δ для адсорбционного слоя ЭД-5, сформированного из растворов небольших концентраций, невелико по сравнению с чистой эпоксидной смолой, т. е. молекулярная подвижность чистой эпоксидной смолы и адсорбционного слоя ее, сформированного из растворов небольших концентраций, отличаются незначительно. При увеличении толщины адсорбционного слоя и, соответственно, концентрации раствора, из которого он сформирован, межмолекулярное взаимодействие между адсорбированными агрегатами в адсорбционных слоях увеличивается, что уменьшает в большой степени молекулярную подвижность. По мере возрастания концентрации растворов, из которых формируются адсорбционные слои, возрастает температура максимума tg δ. Максимальная величина сдвига ΔT наблюдается при концентрации раствора для эпоксидной смолы, равной 35 г/100 мл, а для полиуретана — 20 г/100 мл. С увеличением концентрации в обоих случаях сдвиг максимума tg δ уменьшается, особенно это заметно для адсорбционных слоев эпоксидной смолы; молекулярная подвижность снова возрастает, но остается меньше, чем в случае эпоксидной смолы в объеме. Для адсорбционных слоев полиуретана ΔT после 20 г/100 мл меняется незначительно Оказалось, что и величина адсорбции после этой концентрации остается постоянной в исследуемом интервале концентраций. Наблюдаемые эффекты могут быть связаны с тем, что при адсорбции из очень концентрированных растворов происходит переход на поверхность более крупных агрегатов, взаимодействующих с поверхностью меньшим числом активных групп, чем в случае адсорбции из менее концентрированных растворов. Кроме того, уменьшается возможность взаимодействия агрегат — агрегат, что также при-

водит к увеличению молекулярной подвижности в адсорбционном слое.

Таким образом, молекулярная подвижность в адсорбционном слое немонотонно изменяется с толщиной слоя. Это обусловлено сложным изменением структуры адсорбционного слоя в зависимости от того, из раствора какой концентрации ведется адсорбция.

Зависимость температур стеклования от эффективной толщины адсорбционного слоя полистирола (ПС), рассчитанной на основании данных по величинам адсорбции и удельной поверхности, приведена на рис. 3.3. Как видно, для адсорбционных слоев ПС температура стеклования на 30° С выше, чем обычно получаемая для сравнительно толстых пленок [5]. Затем с ростом эффективной толщины слоя температура стеклования уменьшается.

При толщине слоя 200 Å, соответствующей концентрации раствора ПС, из которого формировался адсорбционный слой, с концентрацией 0,7 г/100 мл, наблюдается резкое уменьшение температуры стеклования. Как отмечалось, при рассмотрении изотерм адсорбции именно при этой концентрации уже становятся существенными межмолекулярные взаимодействия в растворах полистирола и, следовательно, на поверхность адсорбента переходят агрегаты макромолекул. Естественно, при адсорбции изолированных молекул полистирола на поверхности, имеющей место в разбавленных растворах, число сегментов макромолекул, связанных непосредственно с поверхностью, будет значительно больше, чем при адсорбции агрегатов молекул, когда не все молекулы, входящие в агрегат, непосредственно контактируют с поверхностью. Следовательно, ограничение подвижности макромолекул в последнем случае будет меньше. Поэтому и температура стеклования падает.

В отличие от ПС для поликарбоната на кривой зависимости температуры стеклования от равновесной концентрации раствора, как

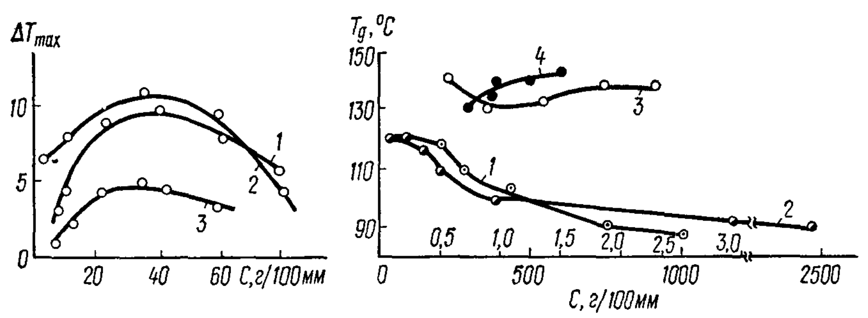


Рис. 3.2. Зависимость сдвига температуры максимума tg δ, ΔT в адсорбционном слое от концентрации:

1 — эпоксидная смола в ацетоне; *2* — эпоксидная смола в диметилформамиде; *3* — полиуретан в ацетоне.

Рис. 3.3. Зависимость T_g адсорбционного слоя от его эффективной толщины (кривые *1*, *4*) и равновесной концентрации (*3*, *2*):

1, *2* — полистирол; *3*, *4* — поликарбонат

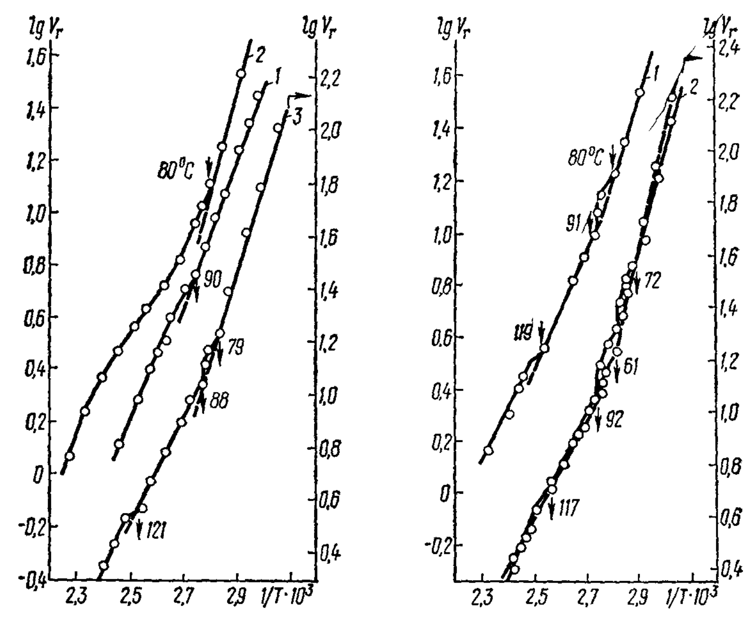


Рис. 3.4. Зависимость удерживаемого объема $\lg v_r$ от $1/T$ для ПС пленок, адсорбированных из циклогексана при 34 (*1*, *3*) и 40° С (*2*):
1 — 0,42; *2* — 1,5; *3* — 1,5 г/100 мл.

Рис. 3.5. Зависимость $\lg v_r$ от $1/T$ для ПС, адсорбированного из циклогексана:
1 — 1,84; *2* — 1,5 г/100 мл.

видно из рис. 3.3, наблюдается минимум при тех же концентрациях, что и на изотерме адсорбции. Если представить зависимость температуры стеклования адсорбционного слоя (см. рис. 3.3, кривая *4*) от его эффективной толщины, то в противоположность ПС для поликарбоната температура стеклования возрастает с толщиной слоя.

Это связано с более сильным взаимодействием полярного полимера — поликарбоната с поверхностью стекла за счет образования, помимо Ван-дер-Ваальсовых, водородных связей на границе раздела, что способствует образованию более рыхлых адсорбционных слоев на поверхности по сравнению с объемом. Разрыхление адсорбционного слоя приводит к уменьшению температуры стеклования в них. По мере увеличения толщины слоя температура стеклования увеличивается.

При рассмотрении изотерм адсорбции ПС из разных по термодинамическому качеству растворителей — толуола (хорошего растворителя) и Θ-растворителя — циклогексана при 34° С установлено заметное различие в их форме, что связано, как уже отмечалось, с существенным влиянием качества растворителя на структуру раствора полимера. Естественно, что и структура адсорбционного слоя должна измениться в зависимости от того, из какого раствори-

теля формируется адсорбционный слой полимера. В связи с этим в работе [5] исследовали T_g адсорбционного слоя полистирола, сформированного из Θ-растворителя.

На рис. 3.4 и 3.5 представлена зависимость $\lg V_r$ от $1/T$ для адсорбционных слоев полистирола, сформированных из растворов в циклогексане различных концентраций. Для удобства сравнения зависимости температуры стеклования от концентрации раствора, из которого формируется адсорбционный слой, на рис. 3.6 представлены изотермы адсорбции полистирола из толуола и циклогексана и зависимость T_g от равновесной концентрации раствора. Как видно из рис. 3.4 (кривая *1*) и рис. 3.5 (кривые *4*, *5*), T_g адсорбционных слоев ПС, сформированных из разбавленных растворов в циклогексане при 34° С, значительно ниже, чем в случае разбавленных толуольных растворов. Поскольку размер макромолекул при Θ-температуре в разбавленных растворах значительно меньше, чем в хорошем растворителе, число сегментов, контактирующих с поверхностью адсорбента, будет меньше и, следовательно, меньше степень ограничения подвижности цепей. Температура стеклования в этом случае будет меньше, чем температура стеклования адсорбционных слоев, сформированных из разбавленных растворов в толуоле, как видно из рис. 3.6 (кривые *4* и *5*). Увеличение концентрации раствора, из которого идет адсорбция, приводит к еще большему сжатию цепей и, следовательно, к еще большему уменьшению числа контактов с поверхностью адсорбента, вследствие чего T_g еще более снижается (до 87° С), как видно из рис. 3.6 (кривая *5*). При определении T_g адсорбционных слоев, сформированных из растворов в циклогексане больших концентраций, оказалось, что (см. рис. 3.5) на кривой зависимости от $1/T$ наблюдается несколько изломов. Это свидетельствует о существовании нескольких температур стеклования в адсорбционных слоях такого типа.

Предполагается, что в случае полидисперсного образца по мере роста концентрации раствора в Θ-растворителе сначала образуются агрегаты в результате взаимодействия макромолекул большей молекулярной массы, затем из молекул с меньшей молекулярной массой и т. д. Такие агрегаты будут значительно различаться по плотности и размерам, что отражается на подвижности макромолекул в агрегатах такого рода, адсорбированных на поверхности. Это приводит к появлению нескольких температур стекло-

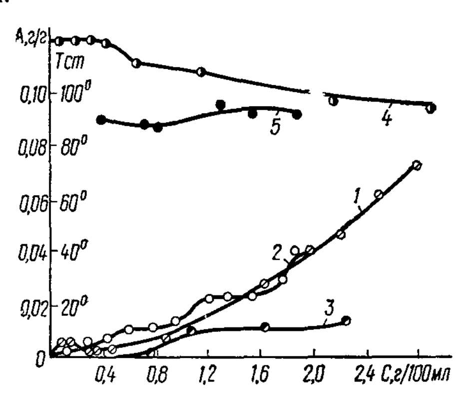


Рис. 3.6. Изотермы адсорбции ПС из толуола (*1*), циклогексана при 34° С (*2*) и 40° С (*3*) и зависимость T_g адсорбционного слоя, образованного из толуола (*4*) и циклогексана при 34° С (*5*).

вания в адсорбционных слоях (см. рис. 3.4, 3.5). Таким образом, адсорбированная пленка имеет своего рода гетерогенную структуру. Прогрев стеклосфер с адсорбированной пленкой такого типа приводит к перераспределению цепей на поверхности адсорбента и в результате — к большей однородности адсорбционного слоя, вследствие чего, как видно из рис. 3.4 (кривая 2), максимумы на кривой зависимости lg V_r от $1/T$, соответствующие дополнительным температурным переходам, уменьшаются, т. е. прогрев приводит к некоторой гомогенизации адсорбционного слоя. Аналогичная картина наблюдается и при исследовании адсорбционного слоя, сформированного из раствора полистирола с более узким молекулярно-весовым распределением (см. рис. 3.4, кривая *3*).

При повышении температуры в плохих растворителях усиливается взаимодействие полимер — растворитель, приводящее к разбуханию клубка. Вместе с тем повышение температуры приводит к резкому уменьшению расстояния, на которое распространяется прямая корреляция между флуктуациями концентрации. Естественно поэтому, что при повышенных температурах как размер, так и количество агрегатов будут меньше, чем в Θ-растворителе. Полученная в таких условиях адсорбционная пленка должна, вероятно, быть более гомогенной, чем полученная при Θ-температуре. Действительно, как видно из рис. 3.4 (кривая *2*), на кривой зависимости lg V_r от $1/T$ нет явно выраженных дополнительных изломов, а наблюдается лишь плавный ход зависимости lg V_r от $1/T$ после излома при 80° С.

Наконец, важным фактором, который может определять гетерогенную структуру адсорбционного слоя, является ограниченная в ряде случаев термодинамическая совместимость фракций высокой и низкой молекулярных масс [6, 7]. На этом основании можно предполагать, что в растворах протекают процессы преимущественной агрегации фракций высокой молекулярной массы (предположение, которое на основании других концепций было сделано еще С. М. Липатовым в 1934 г. [8]). Термодинамической причиной образования макромолекулярных агрегатов в растворах полимергомологов является отсутствие термодинамической совместимости макромолекул даже одной и той же химической природы при разной молекулярной массе. Это означает, что при образовании агрегатов должен осуществляться отбор по молекулярным массам, т. е. происходит своеобразное фракционирование, что, в частности, и следует из адсорбционных данных, приведенных выше. Гетерогенность структуры адсорбционного слоя должна также проистекать из того, что в ходе его формирования вследствие преимущественной адсорбируемости высокомолекулярных фракций будет происходить перераспределение ММР и вблизи поверхности оно будет отличаться от объемного (факт, хорошо известный из литературы [1]). Рассмотренные выше данные показывают существенную гетерогенность адсорбционного слоя, но не дают еще, однако, представления о характере изменения свойств по мере удаления от поверхности.

3.2. О СТРУКТУРЕ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ ПО ДАННЫМ ЯМР

Рассмотрим теперь экспериментальные данные, полученные при исследовании методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) молекулярной подвижности в адсорбционных слоях поликарбоната и полистирола на аэросиле без отделения адсорбента [9].

Объектами исследования служили поликарбонат (ПК) с молекулярной массой 130 000 и полистирол (ПС) с молекулярной массой 200 000. В качестве адсорбента использовали аэросил с удельной поверхностью 175 м²/г.

Спектры ЯМР высокого разрешения растворов полимеров в присутствии аэросила снимали при комнатной температуре на спектрометре С-60. В качестве образцов использовали растворы полимеров в интервале концентраций 0,5—4,0 г/100 мл с содержанием адсорбента от 5 до 40 мг/мл. В работе [10] показано, что при таких количествах аэросила искажение магнитного поля за счет присутствия твердых частиц практически не влияет на вид спектров растворов полимеров. Для сравнения интенсивностей сигналов в спектрах ЯМР использовали внешние эталоны — циклогексан в случае раствора ПК и дихлорэтан (ДХЭ) для растворов ПС — и измеряли относительную интенсивность $J_{отн}$, которая представляет собой отношение интенсивности сигнала полимера к интенсивности сигнала эталона. По измерению $J_{отн}$ в спектрах растворов ПК и ПС, обусловленному адсорбцией полимеров на аэросиле, судили об ограничении молекулярной подвижности в адсорбционных слоях в зависимости от концентрации раствора, из которого были сформированы слои, и количества адсорбента в системе.

Сравнивая рис. 3.7 и 3.8, видим, что сигнал в спектре ПК при 7,30 δ отвечает протонам бензольного кольца, сигнал при 1,70δ —

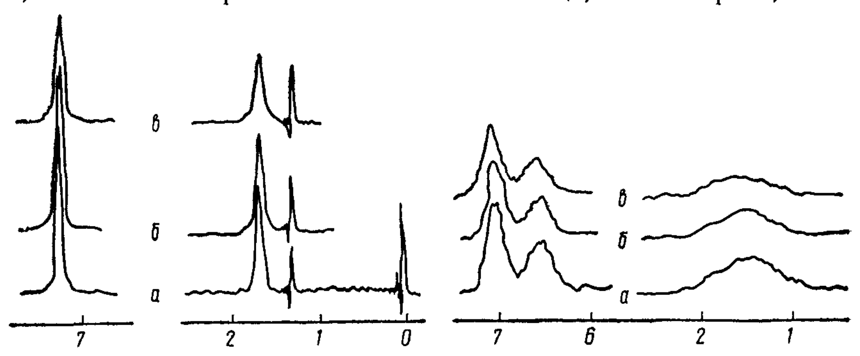


Рис. 3.7. Спектр ЯМР раствора ПК в дихлорэтане (1,00 г/100 мл) при 25° С. Содержание аэросила: *а* — 0; *б* — 5; *в* — 40 мг/мл раствора.

Рис. 3.8. Спектр ЯМР раствора ПС в CCl_4 (1,0 г/100 мл) при 25° С. Содержание аэросила: *а* — 0; *б* — 5; *в* — 40 мг/мл раствора.

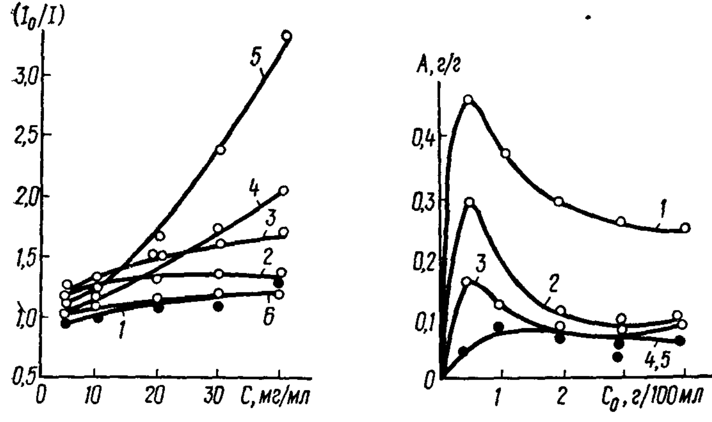


Рис. 3.9. Зависимость $(J_0/J)_{отн}$ сигнала мета- и парапротонов (*1*—*5*) и ортопротонов (*6*) бензольного кольца для растворов ПС от количества аэросила (*c*) при различной концентрации раствора:
1 — 4,0; *2* — 3,0; *3* — 2,0; *4* — 1,0; *5* — 0,5 г/100 мл

Рис. 3.10. Изотермы адсорбции ПК (25° С) при содержании аэросила 5 (*1*), 10 (*2*), 20 (*3*), 30 (*4*) и 40 (*5*) мг/мл раствора.

протонам метильных групп, сигнал при 1,33δ — это сигнал циклогексана. В спектре раствора поликарбоната сигнал растворителя не показан. В спектре полистирола сигнал при 7,00δ отвечает мета- и парапротонам бензольного кольца, при 6,50δ — ортопротонам бензольного кольца, в области 1,5 δ — протонам CH_2 и CH-групп атактического ПС (сигнал внешнего эталона не показан).

Из рисунков видно, что интенсивность сигналов с увеличением количества аэросила закономерно уменьшается при незначительном уширении их, при этом химический сдвиг сигналов не изменяется. Как отмечалось в работе [10], понижение интенсивности сигналов в спектре свидетельствует об ограничении подвижности молекул полимера. При этом, чем больше изменение интенсивности какого-либо сигнала, тем в большей степени ограничивается подвижность протонов, дающих вклад в этот сигнал.

В случае ПК $J_{отн}$ обоих сигналов в спектрах с увеличением количества аэросила при всех концентрациях растворов уменьшается симбатно, т. е. подвижность этих групп ограничивается в равной степени. Следовательно, не наблюдается предпочтительной адсорбции ни по одной из групп ПК. Это обусловлено тем, что ПК адсорбируется на аэросиле главным образом за счет образования водородных связей между C=O-группами поликарбоната и OH-группами поверхности аэросила.

Для ПС наблюдается несколько иная картина. Нами было найдено, что интенсивность сигналов при 7,0 и 1,5δ уменьшается в большей степени, чем интенсивность сигнала при 6,5δ (рис. 3.9, где J_0 — относительная интенсивность сигналов в спектре раствора

полимера в отсутствие адсорбента). Так как $J_{отн}$ сигнала при 1,5 δ изменяется так же, как и $J_{отн}$ сигнала при 7,0δ, на рисунке приведены зависимости лишь для $J_{отн}$ сигналов при 7,0 и 6,5δ Мы полагаем, что большая степень уменьшения интенсивности сигналов мета- и парапротонов и протонов CH_2 и CH-групп связана с предпочтительной адсорбцией молекул ПС по данным группам. Меньшая адсорбция ортопротонов объясняется, по-видимому, стерическими затруднениями.

Из приведенных на рис. 3.7—3.9 данных следует, что интенсивность сигналов в спектрах полимеров зависит от количества адсорбента в системе, а именно $(J_0/J_{отн})$ растет тем больше, чем больше адсорбента содержит раствор. В связи с этим нам представлялось необходимым изучить адсорбцию полимеров при различных соотношениях адсорбент — раствор.

Из рис. 3.10 (аналогичные изотермы получены и для ПС) видно, что с увеличением количества адсорбента изотермы располагаются все ниже вследствие уменьшения величины адсорбции. Максимум, наблюдаемый на изотермах и обусловленный началом структурирования в растворах вследствие усиления межмолекулярного взаимодействия с ростом концентрации растворов, сглаживается при повышении содержания адсорбента в системе.

Изменение адсорбции при увеличении количества адсорбента связано со спецификой адсорбции полимеров из концентрированных растворов, когда молекулярные агрегаты адсорбируются предпочтительнее изолированных молекул и в растворе после адсорбции устанавливается новое равновесие агрегат — молекула. Экспериментальные данные, полученные ранее, показывают, что величина адсорбции больше, чем если бы адсорбировались только агрегаты, т. е. одновременно сортируются и отдельные молекулы. Так как число агрегатов значительно меньше числа молекул в растворе, то при условии полной адсорбции агрегатов увеличение содержания адсорбента способствует повышению адсорбируемости неагрегированных молекул и снижению величины адсорбции.

Именно о таком механизме свидетельствуют данные, полученные методом ядерно-магнитного резонанса. Понижение адсорбции сопровождается снижением $J_{отн}$, так как уменьшение доли агрегатов в адсорбционном слое и увеличение доли неагрегированных молекул приводят к общему понижению подвижности по сравнению с адсорбцией только агрегатов, где бóльшая часть молекул с поверхностью непосредственно не связана. Одновременно уменьшение адсорбции означает образование адсорбционного слоя меньшей толщины, в котором молеку-

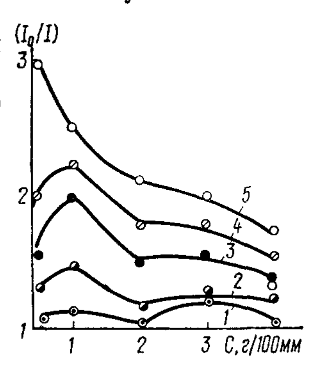


Рис. 3.11. Зависимость $(J_0/J)_{отн}$ сигнала протонов бензольного кольца ПК от концентрации раствора при содержании аэросила 5 (*1*), 10 (*2*), 20 (*3*), 30 (*4*) и 40 (*5*) мг/мл раствора.

лярная подвижность будет значительно ниже, чем в более толстых слоях

Наконец, следует допустить еще одну возможность, на которую указывает изменение формы изотерм с ростом содержания адсорбента. Максимум на изотермах, связанный с началом интенсивного структурообразования в растворе, исчезает, свидетельствуя о возможности нарушения возникших структур при введении адсорбента.

Такие нарушения также ведут к уменьшению размеров агрегатов и адсорбции. Как видно из рис. 3.11, при малых количествах адсорбента изменение молекулярной подвижности в адсорбционных слоях практически не зависит от концентрации раствора (аналогичные зависимости были получены и для полистирола). Однако наибольшее уменьшение молекулярной подвижности наблюдается при больших количествах аэросила в системе. Вероятно, с ростом концентрации раствора при больших содержаниях адсорбента в системе происходит наиболее заметное изменение структуры раствора под влиянием адсорбента, а следовательно, и адсорбционного слоя, сформированного в этом случае. При содержании аэросила 10—30 мг/мл наблюдается некоторая немонотонность изменения молекулярной подвижности в адсорбционных слоях, что отмечалось нами ранее для других полимеров. Принимая во внимание одновременную адсорбцию как агрегатов молекул, так и отдельных полимерных молекул, мы считаем, что снижение подвижности макромолекул с ростом содержания адсорбента в системе связано с тем, что в адсорбционных слоях, формирующихся при больших содержаниях адсорбента, уменьшается доля агрегатов и увеличивается доля неагрегированных молекул. В результате происходит общее уменьшение подвижности в таком адсорбционном слое по сравнению со слоями, состоящими только из агрегатов, где бо́льшая часть молекул с поверхностью непосредственно не связана.

Таким образом, проведенные нами исследования свидетельствуют о том, что концентрация раствора, природа растворителя, количество адсорбента в системе, определяя характер структурообразования, изменяют структуру адсорбционного слоя полимера, сформированного из него.

3.3. КОНФОРМАЦИИ И УПАКОВКА ЦЕПЕЙ КАК ФУНКЦИЯ РАССТОЯНИЯ ОТ ПОВЕРХНОСТИ

Обширный экспериментальный материал, накопленный за последние годы по исследованию явлений, протекающих на границе раздела фаз полимер — твердое тело, позволил прийти к заключению о том, что вблизи границы раздела фаз образуется граничный слой, свойства которого отличаются от свойств полимера в объеме. Физико-химические исследования этого слоя показали, что взаимодействие полимеров с твердым телом при-

водит к ограничению сегментальной подвижности полимерных цепей вблизи границы раздела фаз, следствием чего в ряде случаев является изменение температуры стеклования T_c и плотности упаковки наполненной системы. Однако исследования плотности упаковки наполненных полимерных образцов, проводимые различными исследователями, приводят к противоречивым на первый взгляд выводам. Так, в работах [1, 11] методами, позволяющими оценить суммарный эффект влияния границы раздела полимер — твердое тело на свойства наполненной системы, показано, что плотность упаковки макромолекул в наполненных полимерах ниже плотности упаковки полимерных цепей в ненаполненных образцах, что авторы связывают с разрыхлением упаковки макромолекул в граничном слое. В то же время в работах [12, 13] при исследовании свойств очень тонких полимерных пленок на наполнителях различной природы показано, что граничный слой имеет сложную структуру и изменение плотности упаковки макромолекул по мере удаления от границы раздела полимер — наполнитель носит немонотонный характер.

Рассмотрим результаты исследования плотности упаковки макромолекул вблизи границы раздела с твердым телом в зависимости от гибкости полимерной цепи, плотности энергии когезии полимера и энергетических характеристик наполнителя [12, 13].

В качестве объектов исследования нами были выбраны полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА) и полидиметилсилоксан (ПДМС) с молекулярными массами 840000, 600000 и 240000 соответственно. Как видно из результатов, приведенных ниже, два из выбранных полимеров — ПС и ПММА, обладая примерно одинаковыми значениями параметров жесткости цепи $\sigma = \langle \overline{h}^2_\Theta \rangle / \langle \overline{h}^2_0 \rangle$ (где $\langle \overline{h}^2_\Theta \rangle$ — среднеквадратичное расстояние между концами невозмущенной цепи (в Θ-растворителе), $\langle \overline{h}^2_0 \rangle$ — среднеквадратичное расстояние между концами свободносочлененной цепи), имеют существенно различные плотности энергии когезии, другая пара — ПС и ПДМС — имеют примерно одинаковую плотность энергии когезии $E_к$, но существенно различаются по гибкости цепи.

Полимер	ПММА	ПС	ПДМС
$E_к$, кал/см^3	132,8	72,8	77,0
σ	2,14	2,22	1,47

Такой подбор исследуемых объектов позволяет проследить за тем, какой вклад в изменение плотности упаковки макромолекул у границы раздела с твердым телом вносит гибкость молекулярной цепи и наличие в ней функциональных групп, способных к энергетическому взаимодействию с подложкой.

Исследования проводили методом молекулярного зонда [14], позволяющим по изменению величины спектрального сдвига $\Delta\nu$ спектров поглощения или люминесценции примесных молекул, растворенных в полимере-матрице, относительно положения спектров этих же молекул в свободном состоянии (пары) судить об измене-

ниях плотиости упаковки полимера-матрицы в результате тех или иных внешних воздействий. Так как величина $\Delta\nu$ для молекул-зондов в неполярных и слабополярных средах находится в квадратичной зависимости от плотности среды, то для оценки изменений плотности упаковки в граничных слоях полимеров по отношению к плотности полимера в объеме мы можем записать следующее выражение [15]:

$$\frac{\rho_{гр}^2}{\rho_{об}^2} = \frac{\Delta\nu_{гр}}{\Delta\nu_{об}}, \qquad (3.1)$$

где $\rho_{гр}$ и $\rho_{об}$ — эффективные плотности граничного слоя и объема; $\Delta\nu_{гр} = (\nu_п - \nu_{гр})$; $\Delta\nu_{об} = (\nu_п - \nu_{об})$; $\nu_{гр}$ и $\nu_{об}$ — положения полосы чистоэлектронного перехода или одной из полос электронноколебательной последовательности спектра поглощения, или люминесценции молекул-зондов, внедренных в граничные слои и объем полимера соответственно; $\nu_п$ — положение той же полосы в спектре паров примесных молекул. Определяя экспериментально положение $\nu_{гр}$ и $\nu_{об}$ и зная $\nu_п$, по формуле (1) можно оценить отклонения плотности упаковки в граничных слоях полимеров от плотности упаковки полимера в объеме. Изменение плотности упаковки граничных слоев определяли по изменению положения полосы ($\nu_{об} + 2 \cdot 1405$ см$^{-1}$) спектров люминесценции молекул-зондов антрацена, находящихся в молекулярно-дисперсном состоянии в исследованных нами полимерах.

Спектры люминесценции регистрировали при температуре жидкого азота (77 К). Подчеркнем, что возбуждение спектров и их регистрацию проводили со стороны подложки, поэтому выбор подложек определялся двумя требованиями: они должны были обладать существенно различной поверхностной энергией и быть прозрачными в УФ-области. В качестве подложек, отвечающих этим требованиям, были выбраны кварц и тефлон. Пленки исследуемых полимеров формовали на этих подложках из хороших в термодинамическом смысле растворителей (хлороформ, дихлорэтан и бензол для ПММА, ПС и ПДМС соответственно)

Толщина исследуемых пленок на подложках оставалась постоянной, изменение же толщины слоя, с которого получалась информация, достигалось варьированием концентрации примесных молекул-зондов в пределах 10^{-2}—10^{-4} г/г. При этом мы получали возможность судить об изменении плотности упаковки полимера на различном удалении от подложки; действительно, чем выше (при прочих равных условиях) концентрация примесных молекул в полимере-матрице, тем на меньшую глубину в поверхностный слой полимера проникает возбуждающее излучение.

Следовательно, мы получаем информацию о плотности окружения молекул-зондов лишь только со слоев полимера, граничащих с поверхностью твердого тела. С понижением концентрации молекул-зондов при прочих аналогичных условиях излучение проникает

на большую глубину (закон Ламберта — Бера), и мы получаем информацию о плотности окружения излучающих молекул в более удаленном слое, толщина которого тем больше, чем ниже концентрация примесных молекул в полимере.

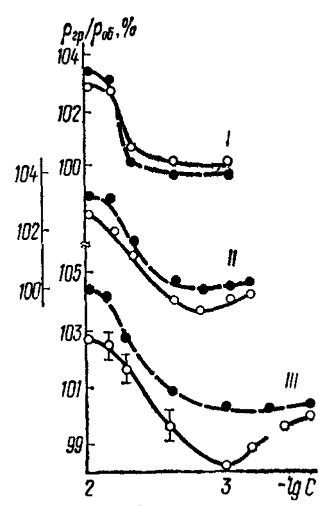


Рис. 3.12. Изменение плотности упаковки макромолекул в граничных слоях полимеров по мере удаления от границы раздела с твердым телом для ПДМС (*I*), ПС (*II*) и ПММА (*III*).

Сплошные линии — граничные слои на кварце, штриховые — на тефоне. Для ПС ось ординат указана слева от основной оси.

Концентрационные измерения проводили, исследуя полимерные слои с восемью различными концентрациями примесных молекул. Зная поглощательную способность молекул-зондов (антрацена), мы посчитали, какой толщине слоя полимера соответствует каждая из исследованных нами концентраций. Поскольку точность эксперимента (выделение соседней слабой полосы на крыле основной полосы люминесценции) составляет около 10%, мы при вычислении толщины по формуле Ламберта — Бера также ограничивали себя (во всех случаях) толщиной, соответствующей 90%-ному поглощению для данной концентрации. Возникает также вопрос о возможности наложения спектров примесных молекул-зондов, находящихся в пристенном слое, на спектры антрацена в последующих слоях. Для концентраций 10^{-3} г/г нет необходимости учитывать такое наложение, поскольку относительная интенсивность спектра пристенных слоев в этих случаях весьма низка — 10 и 1% интенсивности в спектрах молекул-зондов концентрации 10^{-3} и 10^{-4} г/г соответственно. Для высоких концентраций (10^{-2} г/г $< C < 10^{3}$ г/г) мы учитывали примешивание спектра молекул-зондов, находящихся в пристенном слое. Результат вычислений для полиметилметакрилата, где диапазон изменений положения спектров наибольший, приведен на рис. 3.11 в виде доверительных интервалов.

Наблюдаемые нами изменения в положении спектра флуоресценции молекул-зондов с изменением концентрации примесных молекул представлены на рис. 3.12. По оси ординат отложены значения $\rho_{гр}/\rho_{об}$, вычисленные из экспериментальных значений величин спектральных сдвигов примесных молекул (см. выше); по оси абсцисс приведены значения логарифма концентраций, из которых далее мы оцениваем толщины слоев полимера, отличающиеся друг от друга по плотности упаковки макромолекул в них.

Из полученных данных видно, что общим для всех исследованных нами полимеров и подложек, на которых формировались пленки, является факт увеличения плотности упаковки макромолекул в прилегающих к поверхности твердого тела слоях. Поскольку это

наблюдается как для высоко-, так и для низкоэнергетической поверхности твердого тела, естественно предполагать, что здесь определяющим является ориентирующее влияние подложки. Диапазон повышения плотности упаковки макромолекул в этом пристенном слое по сравнению с плотностью упаковки в объеме составляет 3—5% величины $\rho_{об}$ для всех трех исследованных полимеров. Различия во влиянии на плотность упаковки в пристенном слое высоко- или низкоэнергетической подложки оказались наибольшими в случае ПММА, для которого характерны высокие значения плотности энергии когезии $E_к$ и параметра жесткости цепи σ, несколько меньшие в случае полистирола (ниже значение плотности энергии когезии при практически той же величине параметра жесткости цепи) и практически отсутствуют у полидиметилсилоксана, для которого характерно низкое значение плотности энергии когезии и низкое значение параметра жесткости цепи.

Уже из этого сопоставления видно, что различия в параметрах $E_к$ и σ исследованных полимеров существенно влияют на характер упаковки макромолекул. Более того, весь диапазон изменений в плотности упаковки макромолекул — количественные отличия плотности упаковки от плотности упаковки объема, толщина слоя, где еще наблюдается структурная перестройка под влиянием поверхности твердого тела, степень различия во влиянии низко- и высокоэнергетической подложки — также оказались наибольшими у ПММА (полимера с высоким значением $E_к$ и σ) и наименьшими — у ПДМС, для которого эти параметры наименьшие из исследованных нами случаев; и здесь ПС занимает промежуточное положение (см. рис. 3.12).

Структурная перестройка в поверхностном слое для пленок, сформированных на тефлоне, ограничивается образованием уплотненного пристенного слоя, толщина которого для ПДМС составляет 2—3, а для ПС и ПММА — 3—4 мкм. У самого гибкого из исследованных полимеров — ПДМС как на высоко-, так и на низкоэнергетической подложках уже через 2—3 мкм ориентирующее влияние подложки ослабевает и плотность упаковки макромолекул становится равной плотности упаковки в объеме. В случае ПММА и ПС структура слоя на высокоэнергетической подложке достаточно сложна: здесь за областями с повышенной плотностью упаковки, расположенными в непосредственной близости с поверхностью раздела (твердое тело),— пристенными слоями следуют, по-видимому, области, в которых плотность упаковки макромолекул приближается к таковой в объеме (переходные слои), и далее области, где для макромолекул характерна более рыхлая упаковка, чем в объеме (разрыхленные слои). Толщины граничных слоев на высокоэнергетической подложке, в которых наблюдается изменение плотности упаковки макромолекул по сравнению с таковой в объеме, составляют 30 мкм для полистирола и 60 мкм для полиметилметакрилата.

Таким образом, из проведенных нами исследований методом молекулярного зонда плотности упаковки макромолекул в поверх-

ностных слоях следует, что под влиянием поверхности раздела с твердым телом в пленках высокомолекулярных соединений образуются граничные слои со сложной структурой. Ближайший к поверхности пристенный слой во всех случаях характеризуется более высокой, чем объем, плотностью упаковки, по-видимому, вследствие ориентирующего влияния подложки. Далее ориентирующее влияние подложки ослабевает на низкоэнергетических подложках и для полимеров, достаточно гибких и с малыми значениями плотности энергии когезии $E_к$. Этим и ограничиваются изменения, вызванные поверхностью твердого тела, причем, чем меньше параметр σ, тем это происходит быстрее. Для полимеров жестких и достаточно сильно взаимодействующих с поверхностью изменения в структуре этим далеко не исчерпываются: для пленок, сформированных на высокоэнергетической подложке, после переходного слоя идет разрыхленный слой с пониженной относительно объема плотностью упаковки, причем эти изменения простираются на тем большее расстояние от поверхности, чем выше $E_к$.

Таким образом, было найдено, что в зависимости от гибкости полимерной цепи, энергии когезии полимера и поверхностной энергии подложки характер изменения плотности может быть различным, хотя во всех случаях слой, непосредственно контактирующий с поверхностью, обладает повышенной плотностью по сравнению с плотностью в объеме. Существенным является установление причин таких изменений. Этот вопрос был исследован с применением метода нарушенного полного внутреннего отражения на примере полиметилметакрилата, нанесенного в виде пленок из растворов на поверхности кристаллов (свежие KBr) и непосредственно на элементы НПВО из кристаллов KRS-5 (число отражений 20) [16].

Известно, что при нарушенном полном внутреннем отражении глубина проникновения излучения [d_p] в объект исследования зависит как от показателей преломления n_1 и n_2 элемента НПВО и образца, так и от длины волны проникающего излучения [λ] и угла падения излучения на объект [Θ]:

$$d_p = \lambda \Big/ \left\{ 2\pi n_1 \left[\sin^2\Theta - \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}. \qquad (3.2)$$

Таким образом, варьируя при постоянных n_1 и n_2 угол падения излучения и длину волны, мы можем провести исследование структуры полимера в определенном диапазоне расстояний от межфазной границы.

Сравнение спектров пропускания и МНПВО (многократного нарушенного полного внутреннего отражения) полиметилметакрилата с учетом различий в глубинах проникновения для разных λ в спектре внутреннего отражения показывает, что относительная интенсивность полос с частотами 967, 1390 и 1725 см$^{-1}$ в спектре МНПВО увеличена. Кроме того, наблюдается перераспределение относительной интенсивности в группе полос, расположенной при 1440—1465 см$^{-1}$, и в сложной интенсивной полосе, лежащей в

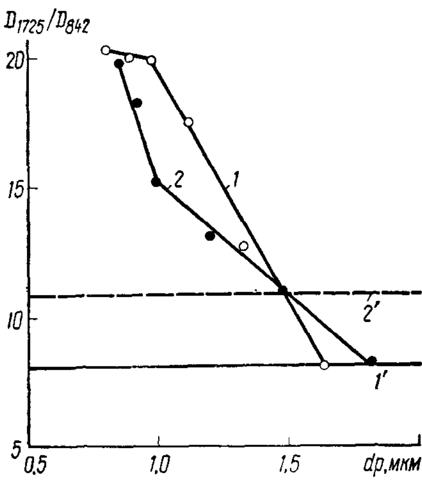


Рис. 3.13. Изменения в относительной интенсивности полос 1725 см$^{-1}$ в НПВО спектре ПММА по мере приближения к границе раздела с твердым телом.

Прямые, параллельные оси абсцисс, соответствуют относительным интенсивностям полос в спектре пропускания тонкой пленки ($d \leqslant 5$ мкм). *1, 1'* — исходный образец; *2, 2'* — термообработанный образец.

области 1050—1300 см$^{-1}$. Первые две полосы относятся к деформационным колебаниям С — Н в α-CH_3-группах, полоса с частотой 1725 см$^{-1}$ — к валентным колебаниям С = О, группа полос с частотами 1440—1465 см$^{-1}$ обусловлена симметричными и антисимметричными деформационными колебаниями С — Н в OCH_3 и α-CH_3-группах, а сложная интенсивная полоса в области 1050—1300 см$^{-1}$ приписывается скелетным колебаниям эфирной группы С—С—О—CH_3. Большинство из перечисленных выше полос являются конформационно-чувствительными. Для изучения характера изменений относительной интенсивности этих полос по мере приближения к твердой поверхности нами в дальнейшем было проведено исследование спектров НПВО пленок полиметилметакрилата, отлитых непосредственно на элементе НПВО Результаты этого исследования приведены на рис. 3.13 — 3.15, в координатах относительная интенсивность — глубина проникновения Значения относительных интенсивностей рассчитывались на ЭВМ «МИР-1» с учетом различия в глубинах проникновения для анализируемой полосы и полосы внутреннего стандарта, при расчете использовались показатели преломления полос, определенные методом НПВО. В качестве внутреннего стандарта брали полосу маятниковых колебаний CH_2-групп с частотой 842 см$^{-1}$; оптическая плотность этой полосы прямо пропорциональна глубине проникновения излучения в полимер в исследованном диапазоне углов падения.

Как видно из представленных на рис. 3.13—3.15 зависимостей, относительная интенсивность исследуемых полос, начиная с расстояния 1,5—2 мкм от границы раздела фаз и ближе, становится больше соответствующих величин, полученных из спектров пропускания и отражающих объемные свойства полимера; уменьшение глубины проникновения излучения в полимер приводит к дальнейшему росту этих величин. Повышение относительной интенсивности анализируемых полос свидетельствует об уплотнении полимера вблизи твердой поверхности. Возникновение уплотненного слоя обусловлено, по-видимому, сужением конформационного набора макромолекул вблизи твердой поверхности. Исследования показывают, что изолированная полоса ν (С = О)-колебаний сужается по мере приближения к

межфазной границе. При толщине исследуемого слоя 1,5 мкм полуширина этой полосы равна 28—30 см$^{-1}$, что совпадает с соответствующим значением, полученным из спектров пропускания; уменьшение d_p до 1 мкм приводит к сужению полосы до $\Delta\nu_{1/2}$ = 17 см$^{-1}$ для термообработанных образцов и до 20 см$^{-1}$ для исходных, дальнейшее уменьшение d_p до 0,7 мкм практически не меняет этого значения в спектрах исходных образцов. Значение глубины проникновения излучения в полимер, начиная с которого полуширина полосы ν (C = O)-колебаний не зависит от d_p, совпадает с положением точки излома на зависимости отношения оптических плотностей D_ν/D_s от d_p для этой же полосы. Такое совпадение является дополнительным аргументом в пользу того, что уплотнение полимера обусловлено более регулярным расположением различных фрагментов макроцепи в результате сужения конформационного набора макромолекул вблизи твердой поверхности.

Совокупность наших результатов и литературных данных позволяет предполагать, что твердая поверхность стабилизирует наиболее устойчивую из конформаций сложноэфирной группы, а наблюдаемое нами в системе ПММА — KRS-5 уплотнение полимера является результатом сужения конформационного набора макромолекул и перераспределения его в сторону повышения концентрации более устойчивого конформера в граничном слое полимера.

Изменения в относительной интенсивности полос, обусловленных колебаниями α-CH_3-групп, приведены на рис. 3.14—3.15. Расположение этих полос, особенно полосы 967 см$^{-1}$ в длинновол-

Рис. 3.14. Изменения в относительной интенсивности полос 967 см$^{-1}$ в НПВО спектре ПММА по мере приближения к границе раздела с твердым телом.

Прямые, параллельные оси абсцисс, соответствуют относительным интенсивностям полос в спектре пропускания тонкой пленки ($d \leqslant 5$ мкм). *1, 1'* — исходный образец; *2, 2'* — термообработанный образец; *3* — прямая соответствует той же величине в спектре пропускания толстой пленки ($d > 5$ мкм).

Рис. 3.15. Изменения в относительной интенсивности полос 1390 см$^{-1}$ в НПВО спектре ПММА по мере приближения к границе раздела с твердым телом.

Прямые, параллельные оси абсцисс, соответствуют относительным интенсивностям полос в спектре пропускания тонкой пленки ($d \leqslant 5$ мкм). *1, 1'* — исходный образец; *2, 2'* — термообработанный образец.

новой области спектра, позволяет исследовать более глубинные слои полимера. Из приведенных зависимостей видно, что с приближением к межфазной границе относительная интенсивность полос при 967 и 1390 $см^{-1}$ также растет, однако на расстояниях от границы раздела, превышающих 1,7—2,0 мкм, значения этой величины ниже, чем в спектрах пропускания толстых пленок ($d > 5$ мкм).

С приближением к межфазной границе индуцированное твердой поверхностью упорядочение макромолекул ограничивает вращение α-метильных групп, в результате растет плотность упаковки этих групп и увеличивается относительная интенсивность полос в спектре НПВО. В пользу данной интерпретации свидетельствует и увеличение относительной интенсивности этой полосы в спектрах пропускания при переходе от толстых к более тонким пленкам ($d \leqslant 5$ мкм). В структуру этих пленок уплотненный слой вносит уже существенный вклад и относительная интенсивность полосы при 967 $см^{-1}$ растет от 1,5 до 1,65.

Проведенные нами измерения оптических постоянных полиметилметакрилата в области некоторых аналитических полос также показывают, что в результате термообработки система в целом переходит в состояние с более регулярной упаковкой макромолекул: значения n и k для термообработанных образцов несколько выше, чем для исходных. Мерой упорядочения полимера может служить изменение его эффективной плотности (в %). Для оценки этой величины мы воспользовались выражением для удельной рефракции, которая, как известно, является константой, не зависящей ни от фазового, ни от агрегатного состояния вещества:

$$R = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + 2}, \tag{3.3}$$

где $\hat{n} = n - ik$ — комплексный показатель преломления вещества; ρ — плотность полимера. Полагая неизменность R при различных внешних воздействиях на полимер, мы можем записать следующее равенство:

$$\rho_{терм}/\rho_{исх} = \left(\frac{\hat{n}^2_{терм} - 1}{\hat{n}^2_{терм} + 2}\right) \Big/ \left(\frac{\hat{n}^2_{исх} - 1}{\hat{n}^2_{исх} + 2}\right). \tag{3.4}$$

Подстановка в это равенство значений n и k для полосы маятниковых колебаний CH_2-групп показывает, что эффективная плотность полимера возрастает при термообработке на 3,5%.

Таким образом, применение метода НПВО к изучению структуры граничного слоя полиметилметакрилата позволило на молекулярном уровне рассмотреть процесс перестройки структуры полимера под влиянием твердой поверхности. Показано, что разные группы макромолекул вовлекаются в этот процесс на различном удалении от подложки, чем собственно и подтверждаются вариации в свойствах граничного слоя разной толщины. Тем самым подтверждена сложная структура граничного слоя и установлено, что ближайшие

к межфазной границе слои полимера толщиной 1,2—2 мкм обладают повышенной по сравнению с объемом плотностью упаковки макромолекул. На основании полученных данных впервые экспериментально показано, что причиной такого уплотнения в граничных слоях является сужение конформационного набора макромолекул и перераспределение его в сторону повышения концентрации более устойчивого конформера

ИК-спектроскопия была применена также для оценки характера упаковки макромолекул на разных удалениях от поверхности твердого тела для аморфно-кристаллических полимеров (полиуретанов) [18—23]. В этих работах мы, исследуя конформационные изменения в граничных слоях полиуретанов, установили, что для конформационно-чувствительных полос (амид I, амид II, амид A) полуширины могут служить мерой конформационного многообразия или сужения диапазона возможных конформаций у макромолекул в граничных слоях. Различия в положении компонент амидных полос связаны, по-видимому, с различиями в типе водородных связей или отклонениями от плоскостного характера связей [24].

Рассмотрим результаты систематического исследования зависимости полуширин σ амидных полос от толщины слоев d, выполненного на примере трех аморфно-кристаллических полиуретанов общей структурной формулы $[-(CH_2)_n - NHCOO - (CH_2)_m - -OOCHN-]_p$, а именно: 4,6-, 6,6- и 6,10-полиуретанов (ПУ), а также двух аморфных полиуретанов

$$\left[-(CH_2)_n-OOCHN-C_6H_3(CH_3)-NHCOO \right]_p, \qquad (3.5)$$

где $n = 4$ и 5. Кроме того, для 2,6- и 2,10-полиуретанов получены данные в ограниченном интервале толщин, поскольку мы не располагали достаточным количеством этих полимеров. Закономерности изменений $\sigma = f(d)$ (см. ниже) оказались аналогичными таковым для 4,6- и 6,6-полиуретанов.

Согласно литературным данным, для полос Амид I полиамидов и полиуретанов коэффициент погашения ε^α составляет $5 \cdot 10^2 - 10^3$, т. е. для полимеров этих классов 100%-ное поглощение достигается в толщинах порядка 10—20 мкм. Конкретные значения коэффициента погашения ε^α исследованных нами полиуретанов в литературе не встречаются. Предпринятые нами попытки провести количественные измерения ε^α в растворах не дали положительных результатов, поскольку полиуретаны растворимы лишь в диметилформамиде, и то весьма ограниченно. Собственное же поглощение этого растворителя в области амидных полос перекрывается с таковым для полиуретанов. В результате мы провели лишь оценочные

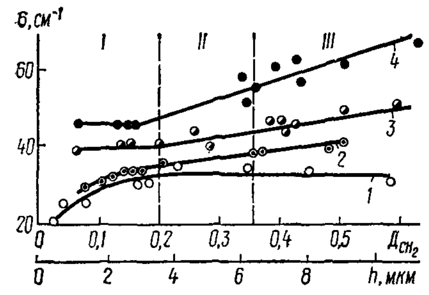


Рис. 3.16. Изменения полуширин полос σ ИК-спектров 4,6-ПУ в зависимости от толщины слоев полимеров на подложках.

Способы формирования слоев соответствуют номерам точек.

измерения ε^α для 4,6-полиуретана, запрессованного в таблетки с поликристаллическим порошком KBr, по обычной методике. Зная концентрацию полимера c, массу каждой таблетки и ее поверхность, мы вычислили произведение cd и далее по формуле Ламберта — Бера рассчитывали ε^α. Для ε^α мы получили значения 420—500.

Но поскольку в используемой нами экспериментальной методике могли быть неравномерные области в спрессованных таблетках, естественно ожидать, что такая методика даст заниженные значения ε^α. По-видимому, истинные значения ε^α ближе к средним значениям (порядка $7{,}5 \cdot 10^2$) для соединений указанных классов. Исходя из этих соображений мы полагаем, что 100%-ное поглощение полиуретанов следует ожидать в толщинах порядка 15 мкм. Если проводить экспериментальные измерения при степени пропускания $T \leqslant 80\%$, то, следовательно, область ИК-спектроскопических измерений будет ограничена толщинами $\leqslant 12$ мкм. В этом случае относительные ошибки в получаемых значениях оптических плотностей D и полуширин полос σ будут $\leqslant 5\%$.

Нами экспериментально (см. рис. 3.15) обнаружены отклонения в указанных пределах. Именно эти толщины мы привели на рисунке, ограничив диапазон ИК-спектроскопических измерений областью $T \leqslant 80\%$ для рассматриваемых амидных полос. Для каждого из полимеров в качестве внутреннего стандарта приведены также значения оптических плотностей D_{CH_3} полос 2945 см$^{-1}$ С—Н-валентных асимметричных колебаний. Поскольку у разных полиуретанов на одну уретановую группу приходится различное число групп С—Н, то, следовательно, значения $T \leqslant 0{,}8$ для полос Амид I достигаются при различных значениях D_{CH_2} (см. рис. 3.15). Далее, при обсуждении результатов мы относим те или иные изменения к определенным толщинам слоев, имея в виду именно оценочные значения, о которых уже было сказано.

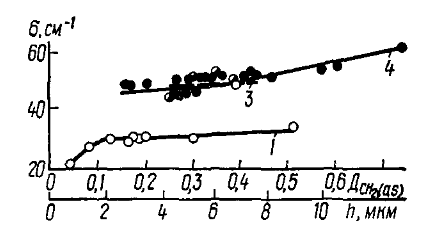


Рис. 3.17. Изменения полуширин полос ИК-спектров 6,6-ПУ в зависимости от толщины слоев полимеров на подложках.

Способы формирования слоев соответствуют номерам точек.

Граничные слои полимеров формировали:

1) из разбавленных растворов (концентрация $c = 0{,}1$ мас.% в

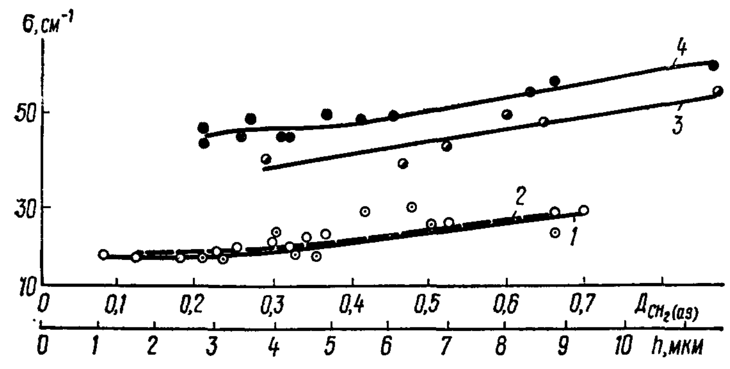


Рис. 3.18. Изменения полуширин полос ИК-спектров 6, 10-ПУ в зависимости от толщины слоев полимеров на подложках.

Способы формирования слоев соответствуют номерам точек.

диметилформамиде) на свежеприготовленных монокристаллических сколах KBr;

2) из этих же растворов на поверхности тефлона;

3) из расплава на поверхности тефлона;

4) из расплава на поверхности тефлона с приложением давления $P = 2000 \cdot 10^4$ Н/м^2 при прессовании. Не представлялось возможным провести систематические исследования слоев полиуретанов из расплавов на поверхности KBr из-за высокой вязкости расплавов и хрупкости щелочно-галоидных кристаллов.

Аморфно-кристаллические полиуретаны (рис. 3.16—3.18). Для всех четырех способов приготовления слоев наблюдается следующая закономерность: чем ближе слои к поверхности твердого тела, тем более узкие полосы ИК-поглощения и тем меньшее число конформаций реализуется в аморфных областях полиуретанов, т. е. тем более совершенной является упаковка. По мере удаления от поверхности монотонно нарастает полуширина полос (конформационное многообразие, разупорядочение упаковки макромолекул в аморфных областях). Экстремальной зависимости ни для одного из исследованных нами полимеров не обнаружено.

Остановимся подробнее на анализе структуры граничных слоев одного из полимеров — 4,6-полиуретана. Наиболее узкие полосы ИК-спектров $\sigma = 20$ см$^{-1}$ в тонких слоях мы получили в случае эпитаксиальной кристаллизации 4,6-полиуретана из разбавленных растворов на монокристаллах KBr.

Как известно, щелочно-галоидные кристаллы как гетерогенные нуклеанты отличаются более высокой по сравнению с другими подложками эффективностью; они стимулируют кристаллизацию полимеров при необычно низких степенях переохлаждения. Это связано с тем, что поле ионных сил вызывает возрастание эффективной концентрации макромолекул вблизи поверхности подложки, что эквивалентно повышению эффективной степени переохлаждения полимеров [25]. Наши результаты показывают, что воздействие

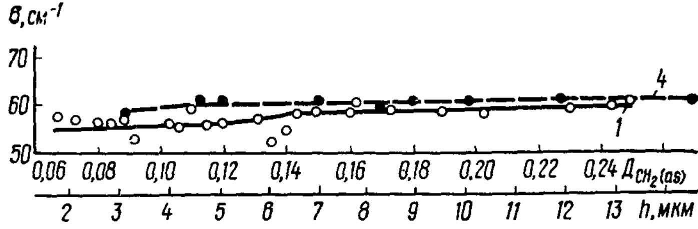


Рис. 3.19. Изменения полуширин полос ИК-спектров аморфного ПУ с $n = 4$.

Способы формирования слоев соответствуют номерам точек

щелочно-галоидных подложек этим не ограничивается — они приводят к повышению степени упорядочения и в аморфных областях полимеров.

Уширение полос как при переходе к более толстым слоям 4,6-полиуретана на KBr, так и при переходе от этого способа формирования слоев к способам 2—4 (см. выше) происходит следующим образом: наблюдается возрастание относительной интенсивности коротковолновых компонент полосы амид I, что свидетельствует об определенной специфичности появляющегося разупорядочения.

Существенно важен вопрос о дальнодействии эпитаксического влияния щелочногалоидных монокристаллов. Согласно теоретическим расчетам [25], дальнодействие может простираться до 1000—1500 Å. В наших исследованиях мы тоже наблюдали наиболее узкие полосы в слоях — около долей микрона ($\sigma = 20$ см$^{-1}$, рис 3.16—3.18). Далее, в узком интервале толщин наблюдается возрастание σ до значений в 30—35 см$^{-1}$, после чего при толщинах порядка 3—4 мкм зависимость достигает насыщения, так что с последующим ростом толщины слоев параметр σ полос остается неизменным * во всем доступном для ИК-спектроскопического исследования интервала толщин. При этом наблюдаемая здесь степень упорядочения упаковки макромолекул оказывается гораздо выше таковой даже в самых тонких слоях 4,6-полиуретана, полученных кристаллизацией из расплава. Таким образом, мы установили, что для щелочногалоидных монокристаллов характерен выраженный постэпитаксиальный эффект, простирающийся на гораздо бо́льшие расстояния от поверхности подложки, чем эпитаксиальное влияние подложек. И хотя граничным слоям, полученным из тех же растворов на поверхности тефлона, также свойственна достаточно высокая степень упорядочения упаковки, но она ниже таковой в случае KBr и зависимости $\sigma = f(d)$ не достигают насыщения (см. рис 3.12).

* Для 4,6- и 6,6-полиуретанов зависимости $\sigma = f(d)$ для слоев, сформированных из растворов на монокристаллических сколах KBr, имеют один и тот же характер. Для 2,6-полиуретана мы не получили данных во всем интервале толщин, но, судя по всему, они имеют аналогичный ход. Исключение составляет 6,10-полиуретан, для которого зависимость $\sigma = f(d)$ не достигает насыщения (см. рис. 3.18). По-видимому, эффект дальнодействия (постэпитаксиальный эффект) здесь ослаблен вследствие низкого содержания уретановых групп в макроцепи.

При формировании слоев полимеров из расплава на низкоэнергетической поверхности тефлона (так называемых «свободных» пленок) уже в тонких слоях (порядка долей микрона — до 1—2 мкм) полуширины полос составляют значения 42—45 $см^{-}$, что свидетельствует о достаточно существенном разупорядочении в этом случае. При толщинах $d \gg 4$ мкм полуширины полос монотонно возрастают, достигая значений 65 $см^{-1}$, т. е. в целом для одного и того же полимера (4,6-полиуретана) переход от эпитаксиальных слоев к слоям, примерно равным 10—12 мкм, сформированным на тефлоне, приводит к увеличению полуширины полос от 20 до 65 $см^{-1}$ (более чем в 3 раза). Давление ($P = 2000 \cdot 10^4$ $Н/м^2$) способствует заметному сужению полос (рис. 3.16—3.18).

Аморфные полиуретаны (рис. 3.19—3.20). При формировании слоев полимеров из разбавленных растворов на поверхности KBr и тефлона мы обнаружили отчетливую зависимость степени упорядочения упаковки макромолекул от толщины слоев, а именно: чем ближе слои к поверхности твердого тела, тем более совершенной оказывается упаковка макромолекул. Зависимости $\sigma = f(d)$ здесь описываются кривыми с насыщением. Эти результаты согласуются в принципе с таковыми, полученными нами ранее для аморфных полиметилметакрилата, полидиметилсилоксана и полистирола методом молекулярного зонда [12, 13]. Обращает на себя внимание факт, что для аморфных полимеров характерны гораздо меньший диапазон изменений полуширин исследуемых полос спектров ИК-поглощения, т. е. диапазон вариаций степени упорядочения упаковки макромолекул, и гораздо более высокие значения σ для спектров тонких слоев, чем таковые для аморфно-кристаллических полиуретанов. По-видимому, это связано с большими возможностями кристаллизирующихся полимеров образовывать одно- и (или) двухмерно-упорядоченные мезоморфные структуры [26]. В случае формирования граничных слоев аморфных полиуретанов из расплавов мы не обнаружили (в пределах точности эксперимента) влияния поверхности твердого тела.

Кроме описанных выше закономерностей нам представляется важным общий вывод из полученных в настоящей работе результатов. Мы видим, что степень структурных различий между гранич-

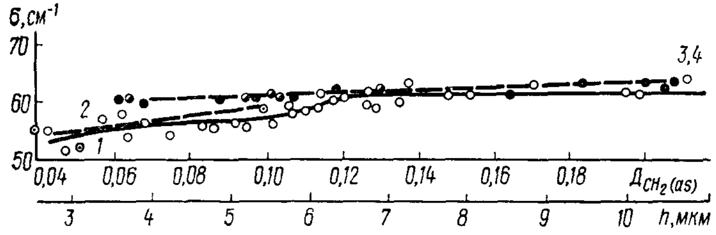


Рис. 3.20. Изменения полуширин полос ИК-спектров аморфного ПУ с $n = 5$.

Способы формирования слоев соответствуют номерам точек.

ными слоями одного и того же полимера, сформированными в разных условиях, может существенно меняться в зависимости от того, свойства каких по толщине слоев сравниваются между собой. Это отчетливо можно проследить по кривым рис. 3.12, условно разделенного вертикальными прямыми на области I, II и III, если сравнить например, кривые, проведенные по точкам *1* и *3*, в начале областей I и II и в конце области III. Более того, сравнение структурных особенностей однотипных по способу приготовления граничных слоев также может либо выявить ощутимые различия в их структуре, либо привести к ошибочным по сути выводам об идентичности (или близости) последней в зависимости от конкретных значений выбранных для сравнения толщин слоев. Так, значения σ полос спектров (т. е. и степень конформационного разупорядочения) для слоев, приготовленных по способу № 4, существенно отличаются, если сравнение проводить, например, для слоев с D_{CH_2}, примерно равным 0,05—0,15 и 0,5—0,65 Если же сравнивать слои с толщинами D_{CH_2} в пределах 0,05-0,30, то различия будут далеко не столь существенны. Для способа № 1 (эпитаксиальные слои) различия в σ полос существенны при переходе от слоев с $D_{CH_2} \approx 0{,}02$ к $D_{CH_2} \approx 0{,}20$, тогда как, если сравнивать структуру слоев с D_{CH_2} в пределах 0,20—0,60, можно прийти к заключению о независимости конформационных особенностей упаковки от толщины слоев (см. рис. 3 12)

Таким образом, исследуя изменения полуширин конформационно-чувствительных амидных полос полиуретанов, мы получаем возможность по этим изменениям оценивать степень конформационного упорядочения в аморфных областях полимеров. Из приведенных в настоящей работе детальных исследований зависимостей $\sigma = f(d)$ вытекает следующая общая закономерность: под влиянием поверхности твердого тела возрастает степень конформационного упорядочения упаковки макромолекул аморфных областей. Эта закономерность соблюдается и для аморфно-кристаллических, и для аморфных полиуретанов, а также для обоих использованных нами типов подложек Во всех исследованных случаях степень совершенства упаковки оказалась тем выше, чем ближе рассматриваемый слой к поверхности твердого тела. По мере удаления от поверхности подложки степень упорядочения упаковки макромолекул монотонно убывает, экстремальной зависимости от толщины слоев ни для одного из исследованных случаев не обнаружено.

Весьма разными оказались и степень упорядочения упаковки макромолекул в самых тонких, прилежащих к поверхности, слоях, и скорость изменения ее с ростом толщины слоев, и весь диапазон наблюдаемых изменений в структуре Так, для всех исследованных нами аморфно-кристаллических полимеров интервал наблюдаемых изменений в структуре гораздо шире, чем для аморфных, и существенно выше степень совершенства упаковки в самых тонких слоях, что, по-видимому, связано с большими возможностями кристаллизующихся полимеров образовывать одно- и (или) двухмерноупорядоченные мезоморфные структуры. При формировании граничных

слоев аморфно-кристаллических полиуретанов из разбавленных растворов на монокристаллических сколах щелочно-галоидных кристаллов мы обнаружили образование эпитаксиальных структур, а также выраженный постэпитаксиальный эффект, проявляющийся в образовании высокоупорядоченных структур полимеров и на значительных удалениях от поверхности подложки — до толщин слоев порядка 10 мкм и, возможно, более. Для всех исследованных полимеров — аморфно-кристаллических и аморфных — оказалось, что наиболее упорядоченная упаковка макромолекул в аморфных областях граничных слоев образуется при формировании граничных слоев из разбавленных растворов. Полученные нами данные свидетельствуют, что, варьируя условия формирования граничных слоев, можно весьма существенно изменять степень конформационного упорядочения упаковки макромолекул в аморфных областях.

3.4. ГРАНИЧНЫЕ СЛОИ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

В ряду многочисленных исследований, посвященных адсорбции полимеров из растворов и структуре адсорбционных и граничных слоев полимеров, имеется только несколько работ по адсорбции из бинарных полимерных систем (см. [1]). Исследования же структуры адсорбционных и граничных слоев полимеров, образующихся в многокомпонентных системах, отсутствуют.

Нам представлялось интересным исследовать адсорбцию и структуру граничных слоев, формирующихся из смеси двух термодинамически несовместимых полимеров, каждый из которых имеет функциональные группы, способные к адсорбционному взаимодействию с поверхностью твердого тела. Для этой цели была выбрана система полибутадиеновый карбоксилатный каучук СКДНК — эпоксидная смола ЭД-20 — хлористый аммоний [27].

Структура граничных слоев, полученных в ходе отверждения, исследовалась методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Исследовали структуру слоев, сформированных на границе раздела эпоксидная смола — NH_4Cl, вулканизированный каучук СКДНК — NH_4Cl и смесь каучука СКДНК — ЭД-20 (массовое соотношение каучук : ЭД-20 = 10 : 1) — NH_4Cl.

На рис. 3.21 представлены спектры МНПВО отвержденной смеси каучука и эпоксидной смолы. Из рисунка видно, что спектры МНПВО смеси являются аддитивным наложением спектров НПВО индивидуальных компонентов. Однако относительная интенсивность полос в спектре в значительной мере зависит от того, с какой поверхности образца снят спектр Так, в спектре МНПВО, снятом на границе раздела полимерная смесь — твердое тело (см. рис. 3.2), полосы поглощения каучука проявляются в виде очень слабых пиков, в то время как спектр эпоксидной смолы записан достаточно

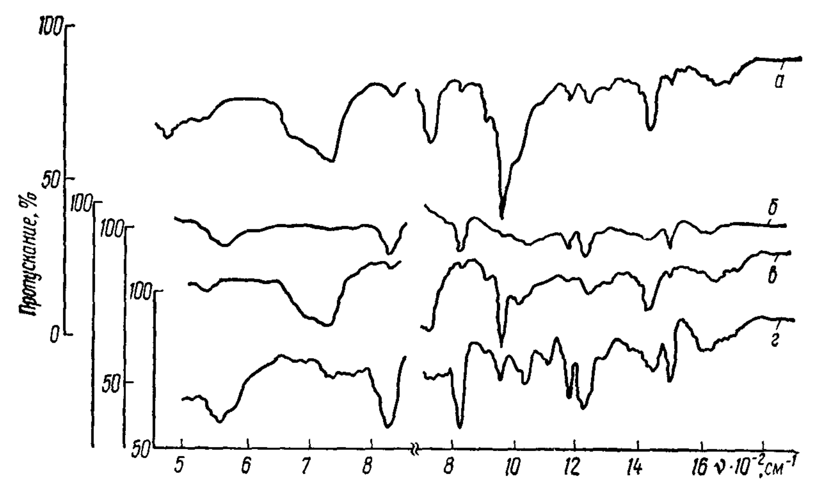


Рис. 3.21. Спектры МНПВО композиции ЭД-20 — каучук, отвержденной на NH_4Cl на границах раздела полимер — воздух (*а*, *в*) и полимер — твердое тело (*б*, *г*).

а, *б* — 55; *а*, *б* — 45 град

четко. Вместе с тем в спектре МНПВО, записанном на границе раздела полимерная смесь — воздух, полосы ИК-спектра каучука намного интенсивнее. Эти данные свидетельствуют о том, что в процессе отверждения композиции, как и в процессе формирования трехмерной пространственной сетки, состоящей из разнородных полимеров, в присутствии высокоэнергетической твердой поверхности, какой является хлористый аммоний, происходит избирательная адсорбция одного из компонентов на поверхности NH_4Cl.

В данном случае наблюдается избирательная адсорбция эпоксидной смолы, приводящая к вытеснению каучука из граничного слоя. Обогащение граничного слоя эпоксидной смолой энергетически выгодно, поскольку адсорбция эпоксидной смолы, имеющей более высокое поверхностное натяжение (48 мн/м) сравнительно с каучуком (32 мн/м), приводит к резкому снижению межфазной энергии на границе раздела полимер — твердое тело. При дальнейшем отверждении композиции, состоящей из каучука и эпоксидной смолы, такое неравномерное распределение компонентов по толщине остается, что мы и наблюдали по спектрам (см. рис. 3.21).

Приняв, согласно литературным данным, что показатель преломления эпоксидной смолы варьирует в пределах 1,59—1,61, мы рассчитали глубину проникновения излучения в образец (d_p), т. е. толщину исследованного нами слоя. Для расчета была выбрана частота 800 $см^{-1}$, вблизи которой расположены характерные полосы каучука (730 $см^{-1}$) и эпоксидной смолы (830 $см^{-1}$). Рассчитанная по известной формуле величина d_p оказалась равной 5 мкм, и поэтому мы можем утверждать, что образующийся вблизи поверхности NH_4Cl граничный слой по крайней мере до расстояния 5 мкм

от границы раздела фаз обладает повышенным содержанием эпоксидной смолы.

Таким образом, анализ спектров, снятых на различном удалении от границы раздела фаз, свидетельствует о том, что избирательная адсорбция одного из компонентов на твердой поверхности не приводит к образованию четкой границы раздела между двумя разнородными полимерами — каучуком и эпоксидной смолой — происходит постепенное изменение концентрации компонентов по толщине. Это обусловлено тем, что адсорбционные процессы протекают одновременно с формированием трехмерной структуры в композиции каучук — смола.

Подтверждением того, что избирательная адсорбция обусловлена различием в поверхностном натяжении исследованных компонентов, являются результаты по исследованию отверждения композиции каучук — эпоксидная смола в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ), в качестве которого мы использовали нитрил олеиновой кислоты (НОК). Анализ данных, представленных на рис. 3.22, показывает, что градиент в распределении эпоксидной смолы в системе заметно уменьшается при введении в композицию НОК: спектры МНПВО на границе раздела полимер — воздух и полимер — твердое тело уже не обладают таким разительным отличием в относительных интенсивностях. Вероятно, в данном случае НОК, концентрируясь на границе раздела с твердым телом и снижая поверхностное натяжение HN_4Cl, способствует более равномерному распределению компонентов в системе по толщине. Тем не менее при введении ПАВ в композицию эффект, связанный с избирательной адсорбцией эпоксидной смолы на поверхности NH_4Cl, полностью не исчезает

Принимая во внимание изложенные выше результаты по структуре граничного слоя, рассмотрим результаты прямых измерений адсорбции одного из исходных компонентов — каучука на поверхности NH_4Cl.

Характер изотерм, приведенных иа рис. 3.23, аналогичен полученным нами ранее для олигомеров и полимеров из растворов (см. гл. 2) Обращает на себя внимание факт возрастания величины

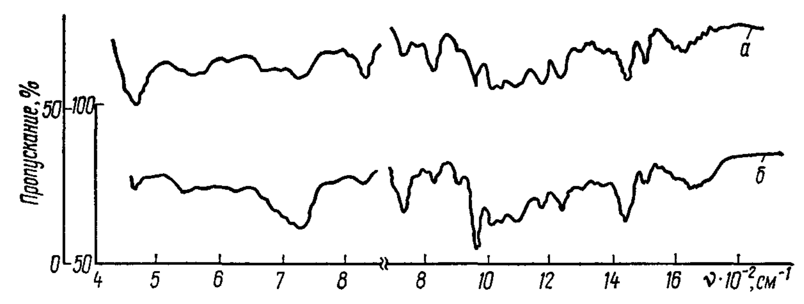


Рис 3.22 Спектры композиции ЭД-20 — каучук, пластифицированной нитрилом олеиновой кислоты на границах раздела полимер — твердое тело (*а*) и полимер — воздух (*б*).

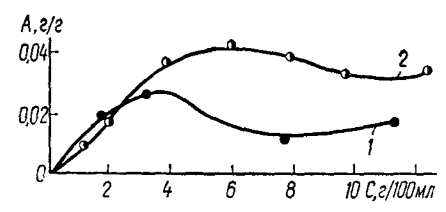


Рис. 3.23. Изотермы адсорбции СКДНК на NH_4Cl из растворов в толуоле (*1*) и из толуольного раствора смеси каучука и эпоксидной смолы (массовое отношение 10 : 1) (*2*).

адсорбции каучука из смеси по сравнению с адсорбцией индивидуального. Такое необычное изменение величины адсорбции одного из компонентов в присутствии незначительных количеств другого пока однозначно объяснить нельзя. Однако на основании полученных в работе [28] результатов определения поверхностиого натяжения многокомпонентных полимерных систем можно предположить, что в данном случае эпоксидная смола вследствие высокой поляризуемости молекул (которая выше, чем у каучука) сорбируется преимущественно на границе раздела и «тянет» за собой молекулы каучука потому, что прослойка из ЭД-20, испытывая сильное взаимодействие с твердой поверхностью, сама приобретает дополнительное усиление своего поля поверхностных сил, природа которых ближе к природе каучука, чем к неорганической поверхности. Все это и обусловливает большие величины адсорбции каучука из смеси с ЭД-20.

Таким образом, при исследовании адсорбции из многокомпонентных полимерных композиций и структуры граничных слоев, сформированных из этих композиций на поверхности твердого тела, экспериментально установлена избирательная адсорбция одного из компонентов композиции на твердой поверхности, ведущая в дальнейшем, после окончания процесса формирования структуры, к неравномерному распределению полимерных компонентов различной природы в граничном слое по его толщине.

3.5. ГРАДИЕНТ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ

Различия в структуре и свойствах граничных слоев, сформированных на твердой поверхности, могут быть прослежены и с помощью изучеиия механических характеристик поверхностных слоев Такие слои могут быть получены как нанесением пленок из растворов, так и непосредственным отверждением полимерной композиции на поверхности твердого тела. В данном разделе в качестве примера мы рассмотрим влияние толщины эпоксидного покрытия на градиент сегментальной подвижности, о которой можно судить по температурному положению максимума механических потерь [29].

В основе методики исследования градиента сегментальной подвижности лежит послойное сошлифовывание вышележащих слоев покрытия с последующим определением температуры максимума механических потерь оставшегося слоя.

На первом этапе исследования для качественного выявления наличия градиента свойств была излучена зависимость температуы максимальных механических потерь $T_м$ трехслойных образцов (эпоксидный полимер — медная фольга — эпоксидный полимер) от толщины полимерного слоя (рис. 3.24).

Как видно, с уменьшением толщины покрытия наблюдается понижение $T_м$, а при толщинах покрытия меньше 10 мкм максимум потерь разделяется на два. Более наглядно различие в свойствах разных слоев покрытия видно из рис. 3.25. Кривая *1* на рис. 3.25 характеризует температурную зависимость тангенса угла механических потерь tg δ консольно закрепленного стержня, который представляет собой полоску медной фольги шириной 1 мм, длиной 7 мм при толщине 15 мкм. Фольга покрыта с двух сторон эпоксидным полимером. Толщина покрытия 4 мкм.

Температурная зависимость механических потерь такого покрытия характеризуется двумя максимумами. Удаление томированием (сошлифовыванием кварцевым притиром) верхнего слоя покрытия существенно меняет соотношение величин максимумов (см. кривую *2* на рис. 3.25). Низкотемпературный максимум потерь при $T = 390$ К практически исчезает, а высокотемпературный остается и несколько сдвигается в сторону повышения температур. Значит, слой эпоксидного полимера на свободной поверхности обладает меньшей $T_м$, т. е. большей сегментальной подвижностью, чем на границе с медью.

Полученные результаты могут быть интерпретированы как следствие различий в свойствах полимера на границе с фольгой по сравнению с полимером, отвержденным в присутствии невзаимодействующей («свободной») поверхности (тефлона). Такого различия достаточно для возникновения градиента свойств по нормали к поверхности подложки. Дальнейшие исследования были посвящены выяснению характера градиента по толщине покрытия. Для этого определялась температурная зависимость tgδ покрытий различной начальной толщины после томирования вышележащих слоев.

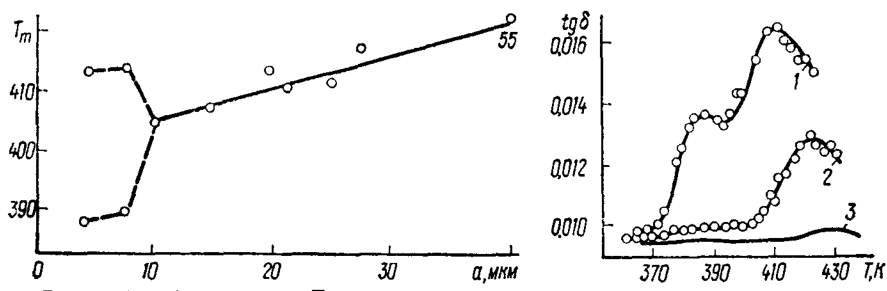


Рис. 3.24. Зависимость T_m от толщины эпоксидного покрытия (частота деформирования 700 *Hz*)

Рис. 3.25. Зависимость механических потерь от температуры для исходного покрытия с $d = 4$ мкм (*1*) после удаления верхнего слоя толщиной 2 мкм (*2*) и 3 мкм (*3*).

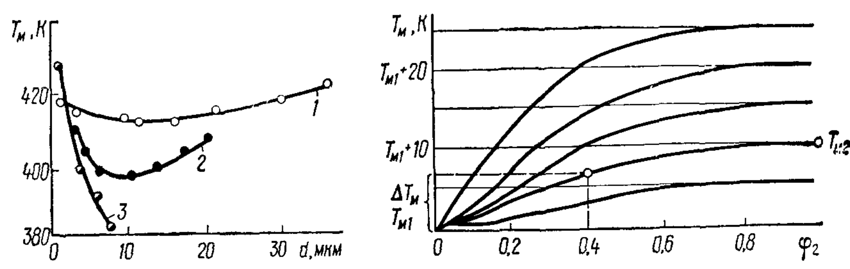


Рис. 3.26. Зависимость T_m от толщины оставшегося слоя покрытия: *1* — 37; *2* — 20; *3* — 8 мкм

Рис. 3.27. Номограмма для вычисления T_m удаленного слоя полимера.

Из приведенных на рис. 3.26 экспериментальных данных видно, что по мере уменьшения толщины оставшегося слоя полимера $T_м$ покрытия меняются. При этом закономерности изменения зависят от исходной толщины покрытия. Более четкое представление об этом и о градиенте сегментальной подвижности полимера в покрытии можно получить, если данные рис. 3.23 использовать для определения $T_м$ в слоях, находящихся на различном расстоянии от поверхности подложки

Поэтому нами разработана специальная методика, сущность которой заключается в том, что полимерное покрытие рассматривается состоящим из двух параллельно деформируемых слоев, один из которых удаляется томированием, а второй остается на подложке. Испытывая образец до томирования, получаем эффективные характеристики двухслойного образца. Испытания после томирования дают характеристики оставшегося слоя. Применив соответствующие формулы, описывающие вязкоупругое поведение двухслойных образцов, можно вычислить характеристики томированного слоя полимера. Остановимся несколько подробнее на особенностях методики определения характеристик томированного слоя.

В колеблющемся консольно закрепленном стержне, покрытом слоем полимера, последний подвергается попеременно деформации растяжения и сжатия. Если рассматривать покрытие состоящим из двух слоев, то при этом слои будут деформироваться параллельно. Для такого случая, как отмечалось выше, имеются уравнения, связывающие свойства компонент, их концентрации и характеристики образца в целом.

Эти зависимости имеют следующий вид:

$$G = \varphi_1 G_1 + \varphi_2 G_2,$$
$$\operatorname{tg} \delta = (\varphi_1 G_1 \operatorname{tg} \delta_1 + \varphi_2 G_2 \operatorname{tg} \delta_2)/(\varphi_1 G_1 + \varphi_2 G_2). \qquad (3.6)$$

где φ, G и $\operatorname{tg} \delta$ — концентрация, модуль сдвига и потери одного (индекс 1) и другого (индекс 2) слоев; $\operatorname{tg} \delta$ и G — характеристики образца в целом.

Для изучения градиента сегментальной подвижности определение этих характеристик не обязательно, если известно изменение

$T_м$ образца в целом в зависимости от соотношения концентрации слоев и разности $T_м$ этих слоев. Результаты таких исследований представлены на рис. 3.27 в виде номограммы, пользоваться которой необходимо следующим образом:

1) определяется $T_{м0}$ и d_0 образца до томирования и $T_{м1}$ и d_1 — после томирования;

2) находится $\Delta T = T_{м0} - T_{м1}$ и вычисляется объемная доля томированного слоя

$$\varphi_2 = \frac{d_0 - d_1}{d_0}; \qquad (3.7)$$

3) на оси концентраций (см. рис. 3.27) восстанавливается перпендикуляр из точки φ_2 и на нем откладывается величина $\Delta T_м$;

4) найденная таким образом кривая при $\varphi_2 = 1$ дает значение $T_{м2}$ томированного слоя.

На основе этой методики проанализированы экспериментальные зависимости tg δ и модуля упругости покрытий до и после томирования и получены температурные зависимости tg δ томированных слоев полимера. Из них получены значения $T_м$ томированных слоев. На рис. 3.28 приведены значения $T_м$ слоев полимера, находящихся на различном расстоянии от поверхности подложки при разной исходной толщине покрытия. Как видно, $T_м$ и, следовательно, сегментальная подвижность полимера в покрытии являются функцией расстояния до поверхности подложки. При этом для покрытий толще 15—20 мкм наблюдается экстремальная сегментальная подвижность в слоях полимера, находящихся на расстоянии 6—8 мкм от поверхности меди. Для покрытий тоньше 10 мкм зависимость подвижности от расстояния до подложки монотонна.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в эпоксидном покрытии на медной подложке существует градиент сегментальной подвижности.

Совокупность приведенных в настоящем сообщении результатов позволяет сделать вывод о том, что в граничных слоях полимеров на твердых поверхностях, образовавшихся в результате адсорбции из раствора или непосредственным формированием полимера на подложке, результатом адсорбционного взаимодействия будет возникновение сложной структуры, характеристики которой изменяются немонотонно по мере удаления от поверхности.

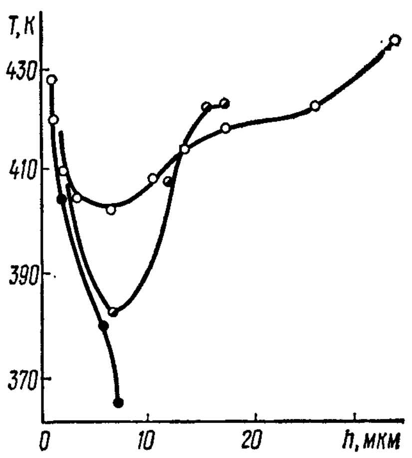


Рис. 3.28. Зависимость T_m полимерных слоев от их среднего расстояния до поверхности.

Поскольку прочностные характеристики материала тесно связаны с его структурой, а релаксационные свойства полимера с мо-

лекулярной подвижностью, из приведенных даниых следует существование различных уровней прочности на разных удалениях от поверхности. Это обстоятельство существенно с точки зрения понимания влияния адсорбционных взаимодействий на адгезионную прочность.

В результате адсорбционных взаимодействий происходят изменения структуры поверхностных слоев. Так как разрушение адгезионного соединения в большинстве случаев, как показано Бикерманом [30], не носит адгезионного характера, но определяется когезионным разрушением слабых граничных слоев, то возникновение различных уровней прочности в результате дальнодействующего влияния поверхности безусловно будет оказывать влияние и на прочность адгезионных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.* Адсорбция полимеров.— Киев : Наук. думка, 1972.— 196 с.
2. *Липатов Ю. С., Тодосийчук Т. Т., Фабуляк Ф. Г., Сергеева Л. М.* Изучение адсорбциониых слоев олнгомеров на стекле методом диэлектрической релаксации.— Докл. АН СССР, 1972, **205**, № 4, с. 880—890.
3. *Сергеева Л. М., Тодосийчук Т. Т., Фабуляк Ф. Г.* Исследование молекулярной подвижности в адсорбционных слоях олигомеров.— В кн.: Физическая химия полимерных композиций. Киев : Наук. думка, 1974, с. 79—84.
4. *Сергеева Л. М., Нестеров А. Е., Липатов Ю. С.* Адсорбция полимеров из растворов и свойства адсорбциоиных слоев.— Синтез и физико-химия полимеров, 1975, № 16, с. 102—107.
5. *Сергеева Л. М., Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. и др.* Адсорбция полимеров из коицеитрированных растворов и температура стеклования адсорбционных слоев.— Укр. хим. журн., 1975, **41**, № 10, с. 1076—1080.
6. *Нестеров А. Е., Липатов Ю. С.*, Исследование совместимости олигомеров и полимеров методом газовой хроматографии.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1974, **16**, № 8, с. 1919—1925.
7. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д.* Термодинамические свойства смесей полимергомологов.— Докл. АН СССР, 1976, **229**, № 6, с. 1382—1385.
8. *Липатов С. М.* Высокополимерные соединения (лиофильные коллоиды).— Ташкент : Изд-во АН УзССР, 1943.— 162 с.
9. *Липатов Ю. С., Храмова Т. С., Тодосийчук Т. Т., Сергеева Л. М.* Исследование адсорбции поликарбоната и полистирола методом ядерного магнитного резонанса.— Коллоид. журн., 1977, **39**, № 1, с. 174—177.
10. *Miyamoto T., Kantow H.* A nuclear magnetic resonance study on the adsorption of poly (methyl methacrylate) at a solid-liquid interface.— Macromol. Chem., 1972, **162**, p. 43—51.
11. *Липатов Ю. С., Привалко В. П.* Стеклование в наполненных полимерных системах.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1972, **14**, № 7, с. 1618—1623.
12. *Липатов Ю. С., Мойся Е. Г., Семенович Г. М.* Исследование плотности упаковки макромолекул в граничных слоях полимеров.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1977, **19**, № 1, с. 125—128.
13. *Lipatov Yu., Moysya E., Semenovich G.* Study of molecular packing in boundary layers of some polymers.— Polymer, 1975, **16**, N 8, p. 582—584.
14. *Мойся Е. Г., Егоров Ю. П.* Спектры люминесценции примесных молекул и структура полимера-матрицы.— Журн. прикл. спектроскопии, 1964, **1**, № 4, с. 363—365.
15. *Мойся Е. Г., Егоров Ю. П.* К вопросу о применении метода «электронного» зонда для определения плотности полимеров.— Журн. теорет. и эксперим. химии, 1967, **3**, № 1, с. 131—134.

16. *Семенович Г. С., Липатов Ю. С., Гусев С. С. и др.* Исследование структуры граничных слоев полиметилметакрилата методом нарушенного полного внутреннего отражения.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1978, **20,** № 9, с. 2000—2005.
17. *Мойся Е. Г., Менжерес Г. Я., Липатов Ю. С.* Об изменениях в характере упаковки макромолекул на разных удалениях от поверхности твердого тела.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1979, **21,** № 2, с. 333—338.
18. *Мойся Е. Г., Семенович Г. М., Логвиненко П. Н.* Изменение структуры 4,6-полиуретана для эпитаксиальной кристаллизации его тонких слоев.— Синтез и физико-химия полимеров, 1973, № 12, с. 118—122.
19. *Мойся Е. Г., Семенович Г. М., Липатов Ю. С.* Эпитаксиальная кристаллизация и изменения в структуре поверхностных слоев полимеров.— Теорет. и эксперим. химия, 1974, **10,** № 5, с. 701—704.
20. *Мойся Е. Г., Семенович Г. М.* Спектральные исследования полиморфных кристаллических модификаций 2,6-полиуретана.— Журн. прикл. спектроскопии, 1974, **21,** № 4, с. 689—695.
21. *Мойся Е. Г., Менжерес Г. Я., Семенович Г. М., Липатов Ю. С.* Спектроскопическое исследование эпитаксиальной кристаллизации высокомолекулярных соединений.— Теорет. и эксперим. химия, 1975, **11,** № 5, с. 709—712.
22. *Семенович Г. М., Мойся Е. М., Менжерес Г. Я., Липатов Ю. С.* Спектроскопическое исследование изменений в структуре поверхностных слоев полиуретанов при эпитаксиальной кристаллизации.— Журн. прикл. спектроскопии, 1976, **25,** № 1, с. 106—109.
23. *Мойся Е. Г., Менжерес Г. Я., Липатов Ю. С.* Икс-спектроскопическое исследование структуры граничных слоев 4,6-полиуретана.— В кн.: Физико-химические свойства и структура полимеров. Киев : Наук. думка, 1977, с. 77—80.
24. *Применение* спектроскопии в химии / Под ред. В. Веста. М. : Изд-во иностр. лит., 1959.— 659 с.
25. *Wellinghoff S., Rybnicar F., Baer E.* Epitaxial crystallization of polyethylene.— J. Macromol. Sci. B, 1974, **10,** N 1, p. 1—39.
26. *Lipatov Yu., Moysya E.* Structural change in polyethylene films at small deformations.— J. Appl. Polym. Sci., 1976, **20,** N 1, p. 115—120.
27. *Семенович Г. М., Липатов Ю. С. и др.* Исследование структуры граничных слоев в системе каучук — эпоксидная смола — хлористый аммоний.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1978, **20,** № 10, с. 2375—2380.
28. *Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Шифрин В. В.* О влиянии минерального наполнителя на поверхностное натяжение бинарной полимерной смеси.— Докл. АН СССР, 1977, **234,** № 3, с. 596—599.
29. *Липатов Ю. С., Пасечник И. П., Бабич В. Ф.* Влияние толщины эпоксидного покрытия на градиент сегментальной подвижности.— Докл. АН СССР, 1978, **239,** № 2, с. 371—373.
30. *Бикерман Я. О.* Новые представления об адгезионной прочности полимеров.— Успехи химии, 1972, **41,** № 8, с. 1431—1464.

Глава 4 ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ ПОЛИМЕР — ТВЕРДОЕ ТЕЛО

4.1. ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ АРМИРУЮЩИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ — ПОЛИМЕР

Известно, что получение композиционных материалов с волокнистыми армирующими наполнителями начинается с нанесения связующего на поверхность волокна. Эта важнейшая стадия процесса сопровождается протеканием на границе раздела ряда физико-химических явлений, определяющих в конечном итоге физико-механические свойства композитов. К этим явлениям относятся смачивание, адсорбция и адгезия жидкого связующего (мономера, олигомера, мономерно-олигомерной композиции, расплава) к поверхности волокна.

Хорошее смачивание поверхности волокна является необходимым условием получения монолитного материала. Термодинамически смачивание определяется соотношением свободных поверхностных энергий (поверхностного натяжения) армирующего волокна и связующего [1].

Известно, что твердые тела разделяют на две условные группы — с высокой и низкой поверхностной энергией, отличающиеся способностью смачиваться. Поверхности с высокой поверхностной энергией смачиваются полностью почти всеми чистыми жидкостями, т. е. краевой угол смачивания для них равен нулю. Поверхности с низкой энергией не смачиваются полностью. К первой группе твердых тел, в нашем случае — армирующих материалов, относятся металлические, угольные, кварцевые, стеклянные волокна, ко второй — все полимерные синтетические и искусственные волокна.

С точки зрения получения композиционных армированных материалов с высокими физико-механическими характеристиками необходимо обеспечение хорошего смачивания.

Эта проблема представляет собой значительные технологические трудности. Поверхности с высокой поверхностной энергией, способные хорошо смачиваться, как правило, легко адсорбируют различные органические соединения, в результате чего на них образуется монослой органического вещества с низкой поверхностной энер-

гией [2]. Такая поверхность ведет себя уже подобно поверхности с низкой поверхностной энергией.

Полимерные волокна являются материалами с низкой поверхностной энергией, близкой к таковой для органических жидкостей и связующих, поэтому возникает одновременно две проблемы — определение величин поверхностного натяжения армирующих материалов [3] для предсказания смачиваемости связующими и обеспечение достаточного смачивания поверхности волокна.

В тех случаях, когда смачивания не происходит, идут по пути либо введения в связующие поверхностно-активных веществ, которые снижают поверхностное натяжение связующего и тем самым обеспечивают смачивание, либо по пути специальной обработки волокон, обеспечивающей более сильное взаимодействие связующего с поверхностью (в пределе — химическое взаимодействие) [4].

С проблемой смачивания тесно связана проблема термодинамической работы адгезии связующего к поверхности [1, 5, 6]. В простейшем случае термодинамическая работа адгезии определяется уравнением Дюпре — Юнга

$$W_{\text{ад}} = \gamma_L (1 + \cos\Theta), \tag{4.1}$$

где γ_L — поверхностное натяжение жидкости; Θ — краевой угол смачивания. Это уравнение показывает, что адгезия как термодинамическая величина определяется поверхностным натяжением связующего и краевым углом смачивания. При полном смачивании $\Theta = 0$, $\cos\Theta = 1$ и работа адгезии жидкости к твердому телу $W_{\text{ад}} = 2\gamma_L$, т. е. энергии когезии жидкости. Это уравнение, справедливое для жидкостей, однако, не может быть использовано для предсказания термодинамической адгезии к волокну связующего после его отверждения, так как величины поверхностного натяжения жидкого связующего и твердого не совпадают [7].

В таком случае значительно лучшая корреляция между термодинамической работой адгезии и адгезионной прочностью достигается, если в уравнение (4.1) подставить вместо γ_L — поверхностного натяжения жидкости поверхностное натяжение уже отвержденного связующего, которое может быть оценено различными путями [8]. Поскольку этот вопрос имеет принципиальное значение, остановимся более подробно на экспериментальном обосновании этого подхода [7].

Отсутствие фундаментальной связи между условиями образования и разрушением адгезионных соединений [6, 9] может быть объяснено в известной мере многочисленностью факторов, влияющих на адгезию полимеров. Влияние каждого из этих факторов детально пока не установлено.

В связи с этим применение термодинамических расчетов при рассмотрении физической картины явлений, происходящих на границе раздела фаз, открывает широкие возможности для оценки адгезии [6].

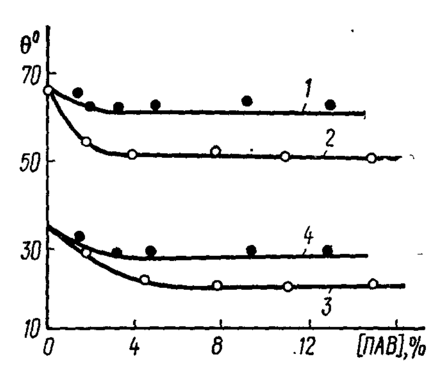


Рис. 4.1. Зависимость краевого угла смачивания твердой поверхности отвержденным адгезивом от концентрации Л-19 (*1*, *4*), ОП-10 (*2*, *3*):
1, *2* — фторопласт; *3*, *4* — сталь.

Однако следует учитывать, что в процессе образования адгезионного соединения происходит полимеризация исходной жидкости, что сказывается на величине поверхностного натяжения [10] и краевого угла смачивания Θ. Другая особенность процесса образования адгезионного соединения заключается в том, что процесс протекает в условиях постоянно нарастающей вязкости. Это приводит к тому, что использование понятий поверхностного натяжения и краевого угла как равновесных величин становится неправомочным. Значение этих величин определяется не только стремлением системы к равновесию, но и кинетикой процесса.

Очевидно, для оценки адгезии полимеров, отвержденных на твердой поверхности, необходимо использовать понятия свободной поверхностной энергии F и краевого угла смачивания твердого тела отвержденным полимером. Отсюда ясна неправомочность перенесения данных по адгезии исходных мономерных или олигомерных жидкостей на адгезию отвержденных полимеров [6].

Так как термодинамические соотношения справедливы для любого агрегатного состояния, то можно рассчитать работу адгезии отвержденного полимера по уравнению Дюпре — Юнга и сравнить ее с результатами определения адгезии путем механического отрыва двух склеенных поверхностей.

Необходимо также учитывать, что адгезия, полученная при разрушении адгезионного соединения, уменьшается вследствие возникновения внутренних напряжений, возникающих в процессе отверждения полимера [11].

Для исследования связи термодинамических параметров отвержденных полимеров с их адгезией к поверхностям высокой (стали) и низкой (фторопласта-4) энергии были исследованы композиции на основе эпоксидного олигомера (ЭД-5), отверждаемые полиэтиленполиаминами (15% веса олигомера).

Изменения γ достигали введением в эпоксид поверхностно-активных веществ (ПАВ): неионогенного смачивателя ОП-10 и олигоамидоамина Л-19. Величину свободной поверхностной энергии отвержденного полимера определяли методом сидящей (лежащей) капли, как и в работе [10].

Для определения Θ на подготовленную поверхность наносили каплю исследуемой жидкости, которую отверждали на поверхности по приведенному выше режиму. За величину Θ твердого тела отверж-

денным полимером принимали краевой угол, образованный отвержденной композицией на соответствующей поверхности.

Известно, что одним из условий высокой адгезии является хорошее смачивание твердой поверхности полимером. Динамичность процесса смачивания в реальных условиях получения адгезионного соединения позволяет считать величину получаемого краевого угла смачивания Θ твердой поверхности отвержденным полимером наиболее объективной характеристикой смачивания, поскольку его величина в отличие от равновесного Θ определяется и вязкостью жидкости, которая оказывает существенное влияние на заполнение микротрещин и щелей, вытеснение пузырьков воздуха с поверхности [12].

Из рис. 4.1 видно, что увеличение концентрации поверхностно-активных веществ (ПАВ) приводит к некоторому уменьшению Θ. Увеличение концентрации ПАВ выше некоторой критической не влияет на величину Θ.

В литературе имеется немало работ, в которых хорошее смачивание поверхности считается главным условием высокой адгезии, в других — обоснованность использования смачивающей способности в качестве критерия для получения прочного адгезионного соединения ставится под сомнение [13—15]. Представлялось интересным в связи с этим установить, имеется ли взаимосвязь между смачиванием и адгезией в данном случае. Результаты определений адгезионной прочности *А* представлены на рис. 4.2, *а*, *б*.

Сравнивая кривые, приведенные на этих рисунках, с кривыми рис. 4.1, видим, что *А* изменяется с концентрацией ПАВ совсем иначе, чем Θ. В области концентраций ПАВ, где Θ уменьшается, т. е. при улучшении смачивания величина *А* также уменьшается. Очевидно, изменение смачивания в тех пределах, в которых оно имеет место для рассматриваемых систем, не оказывает существенного влияния на прочность клеевых соединений.

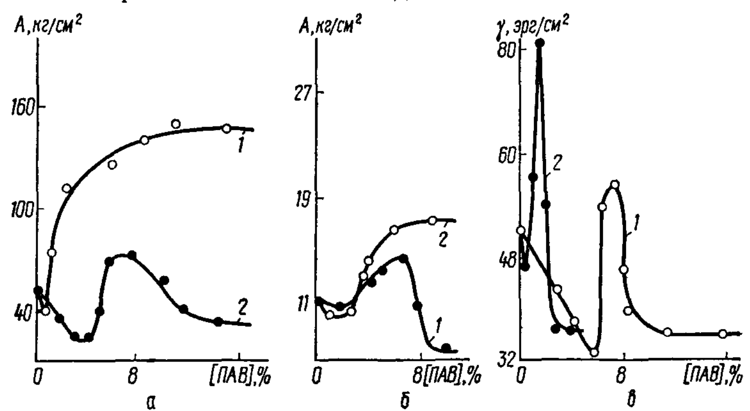


Рис. 4.2. Зависимость адгезионной прочности *А* и поверхностного натяжения γ (*в*) от концентрации ОП-10 (*1*) и Л-19 (*2*):
а — сталь, *б* — фторопласт.

Рассмотрим, как изменяется γ_s отвержденного полимера в зависимости от концентрации ПАВ. Как видно из рис. 4.2, *в*, эта величина для обеих систем с увеличением концентрации ПАВ сначала уменьшается, затем проходит через максимум и, наконец, становится независимой от концентрации ПАВ.

Экстремальное изменение свободной поверхностной энергии характерно лишь для отвержденных полимеров и не наблюдается для исследованных композиций в жидком состоянии [16].

Рассмотренные экспериментальные данные по влиянию поверхностно-активных веществ на Θ и γ показывают, что эти характеристики полимера, полученные в динамических условиях, существенно отличаются от соответствующих величин для жидкого состояния и определяются не только стремлением системы к равновесию, но и кинетикой процесса.

Сравним теперь $W_{ад}$, вычисленную по уравнению Дюпре — Юнга, в котором термодинамические параметры жидкости заменены соответствующими характеристиками отвержденного полимера, с величинами прочности адгезионного соединения при равномерном отрыве.

По зависимости параметров Θ (рис. 4.1) и γ (рис. 4.2, *в*) отвержденного полимера от концентрации ПАВ была рассчитана $W_{ад}$ для стали и фторопласта (рис. 4.3).

При сравнении кривых рис. 4.3 с соответствующими кривыми рис. 4.2, *а*, *б* видно, что между величинами *А* для исследованных композиций наблюдается корреляция с расчетной $W_{ад}$. Однако увеличение и уменьшение *А* наблюдаются в несколько бóльших интервалах концентраций, чем соответствующие изменения $W_{ад}$. Кроме того, для Л-19 не наблюдается падения *А* в области высоких концентраций ПАВ, в то время как $W_{ад}$ резко уменьшается.

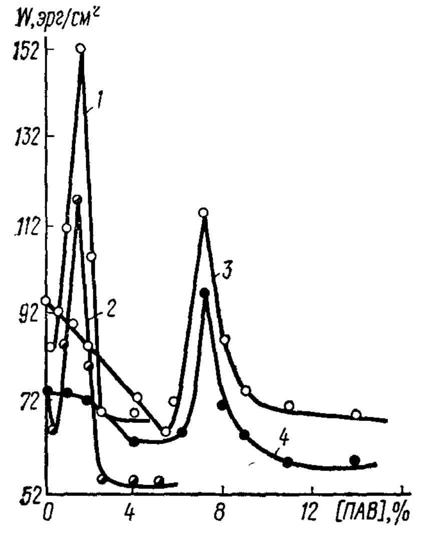


Рис. 4.3. Зависимость $W_{ад}$ от концентрации Л-19 (*1*, *2*) и ОП-10 (*3*, *4*):
1, *3* — сталь; *2*, *4* — фторопласт.

Указанные расхождения могут быть вызваны влиянием поверхностно-активных веществ на величину внутренних напряжений, а также изменением характера разрушения по мере увеличения концентрации ПАВ.

Исследование внутренних напряжений в клеевых соединениях для эпоксидных олигомеров показало, что они невелики (3—5 кг/см²). Известно также [17—19], что с увеличением концентрации ПАВ в полимере внутренние напряжения уменьшают-

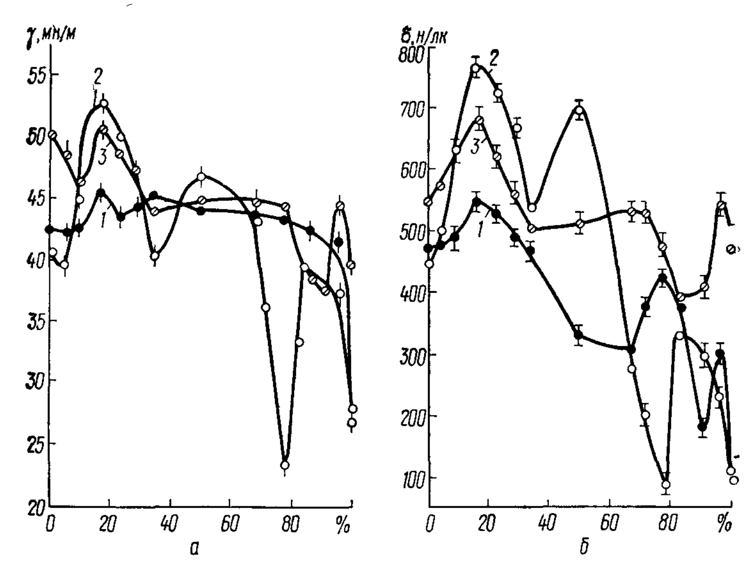


Рис. 4.4. Поверхностное натяжение (*а*) и разрывная прочность (*б*) в системе ПВХ — сополимер с содержанием аэросила 0 (*1*), 10 (*2*) и 20% (*3*).

ся. Все это позволяет считать, что роль внутренних напряжений для данной системы невелика.

Нами был исследован характер разрыва адгезионного соединения для различных концентраций исследованных ПАВ. Полученные результаты показывают, что корреляция между $W_{ад}$ и A наблюдается в случае адгезионного разрушения соединения. В случае когезионного разрушения величина A определяется, по-видимому, дефектами структуры полимера [20].

Приведенные экспериментальные данные показывают, что при определенных условиях можно наблюдать корреляцию между $W_{ад}$, отнесенной к отвержденному полимеру, и механической прочностью адгезионного соединения.

Следует подчеркнуть, что такая связь между указанными величинами наблюдается только для отвержденного состояния полимера, для исходных жидкостей она отсутствует. Это позволяет объяснить причину неудач при установлении корреляционной связи между термодинамическими характеристиками исходных жидкостей и прочностью адгезионных соединений, в которых полимер находится в отвержденном состоянии. Кроме игнорирования существенных отличий отвержденного полимера от исходной жидкости не учитывалась неравновесность образования адгезионной связи, в результате чего структура полимера, наиболее выгодная с термодинамической точки зрения, не реализуется по кинетическим причинам. Необходимость учета указанных факторов вытекает из приведенного экспериментального материала.

С термодинамической точки зрения можно также показать [21], что минимальная термодинамическая работа адгезии двух твердых тел $W_{ад}$ определяется термодинамической работой когезии компонента композиции, обладающего меньшим поверхностным натяжением ($W_к = 2\gamma_к$). Это означает, что во всех случаях улучшение физико-механических свойств композитов может быть достигнуто повышением поверхностного натяжения отвержденного связующего (при условии, разумеется, что оно меньше поверхностного натяжения армирующего материала).

Однако в реальных системах необходимо считаться с зависимостью величины поверхностного натяжения связующего от молекулярной массы и с полидисперсностью связующего. Вследствие того что более низкомолекулярные фракции имеют меньшее поверхностное натяжение, в процессе формирования контакта возможно разделение на фракции в поверхностном слое и в объеме материала.

Для армирующих наполнителей с высокой поверхностной энергией будет наблюдаться преимущественная адсорбируемость фракций более высокой молекулярной массы, а для полимерных армирующих волокон в силу близости величин поверхностного натяжения армирующего волокна и связующего будет происходить преобладающая миграция низкомолекулярных фракций на границу раздела [22]. При этом полимерная матрица будет либо обогащаться, либо обедняться фракциями более высокой молекулярной массы.

В результате могут возникнуть *два уровня когезионной прочности*, отвечающие пограничному слою, обогащенному фракциями с определенным значением поверхностного натяжения, и матрице с другим средним значением поверхностного натяжения, а следовательно, и термодинамической работы когезии.

Особенно сложными являются случаи [23], когда минеральный наполнитель вводится в двухкомпонентное связующее и при этом протекают сложные процессы перераспределения фракций в объеме и на межфазной границе раздела.

Определение краевых углов смачивания поверхностей полимерных смесей органическими жидкостями и оценка на их основании величины, характеризующей поверхностную энергию, показали [22], что она меняется с составом смеси немонотонно. Такая немонотонность, как было предположено, связана с возможностью миграции низкомолекулярных фракций компонента, взятого в избытке, в межфазную область, образованную на границе раздела с компонентом, взятым в недостатке, и с обогащением вследствие этого поверхностного слоя фракциями с большими величинами поверхностного натяжения.

Вместе с тем хорошо известна преимущественная адсорбируемость на твердых поверхностях с высокой поверхностной энергией более высокомолекулярных фракций (см. гл. 1—2). Учитывая, что введение наполнителей в бинарные полимерные смеси ведет к селективности взаимодействия с поверхностью отдельных компонентов

смеси [23], следует ожидать, что в этом случае должно происходить более четкое разделение компонента, взятого в избытке, по фракционному составу, если высокомолекулярные фракции его будут преимущественно взаимодействовать с наполнителем.

С целью проверки этого положения было изучено смачивание поверхностей наполненных бинарных полимерных смесей в зависимости от состава бинарной смеси и концентрации наполнителя в этой смеси [24].

Была исследована смесь поливинилхлорида (ПВХ) ($M = 1{,}4 \times \times 10^5$; $M_w/M_n > 2$) и сополимера стирола с метилметакрилатом и акрилонитрилом (соотношение мономеров 0,4 : 0,565 : 0,35; $M = 2{,}0 \cdot 10^5$). Исследования проводились во всем диапазоне концентраций смеси. В качестве наполнителя использовали немодифицированный аэросил А-300. Содержание наполнителя составляло 10 и 20 мас.%.

Методика определения поверхностного натяжения γ основана на определении краевых углов смачивания и описана в работе [3].

Данные измерений γ приведены на рис. 4.4, *а*. Для смеси без наполнителя (кривая *1*) зависимость имеет слабый максимум в области 17% сополимера, причем γ в максимуме больше γ чистого поливинилхлорида. Далее, γ смеси слабо зависит от состава вплоть до высоких содержаний второго компонента, где наблюдается резкое падение γ смеси до значений γ чистого второго компонента (сополимера).

Введение наполнителя существенно изменяет зависимость γ от состава. Происходит заметное возрастание максимума в области 17% сополимера, появляются два дополнительных максимума: один в области средних составов смеси, а другой — при малом содержании первого компонента (ПВХ). Полученные нами данные по изменению γ и прочности на разрыв (рис. 4.4, *б*) оказались настолько необычными, что они подверглись многократной проверке: каждая точка на рис. 4.4 представляет собой усреднение шести — восьми отдельных экспериментальных данных. Расчет показал, что разброс величин подчиняется нормальному закону распределения, а погрешность среднего значения не превышает 2%.

Сравнение данных рис. 4.4 показывает, что действительно имеется корреляция величин γ и прочности на разрыв. Поэтому мы можем с уверенностью сказать, что изменения γ не являются поверхностными эффектами, а определяют изменение энергии когезии в системе [21].

Для объяснения такого сложного поведения системы мы приведем следующие соображения. Во-первых, уже упомянутая возможность миграции низкомолекулярных фракций компонента, образующего дисперсионную среду, на границу раздела с дисперсной полимерной фазой. Такая миграция может происходить в процессе формования смеси при повышенных температурах [22]. Во-вторых, введение в бинарную полимерную смесь в процессе ее формования высокоэнергетического наполнителя, каким является аэросил, должно привести к преимущественному распределению его в компо-

ненте, находящемся в избытке и образующем дисперсионную среду, так как адсорбция высокомолекулярных фракций полимера дисперсионной среды на поверхности наполнителя сильнее снизит свободную энергию всей системы, чем адсорбция молекул полимера дисперсной фазы, обогащенного низкомолекулярными фракциями и примесями. И наконец, в-третьих, при определенном содержании высокоэнергетического наполнителя, как установлено в работе [25], происходит дополнительное структурирование системы из-за образования сплошной сетки физических связей между адсорбционными слоями, находящимися на частичках наполнителя. Эта дополнительная сетка физических связей должна, естественно, повышать энергию когезии системы, а отсюда и ее γ [21].

Рассмотрим вначале с этих позиций поведение системы в области малых содержаний другого компонента (17% сополимера в ПВХ и 5—10% ПВХ в сополимере). Максимум по прочности и по поверхностному натяжению γ в этих областях объясняется тем, что компонент, взятый в избытке, образует дисперсионную среду, а низкомолекулярные фракции его в процессе формования мигрируют на границу раздела с дисперсной полимерной фазой. Введение наполнителя в процессе получения смеси приводит к связыванию путем адсорбции высокомолекулярных фракций дисперсионной среды и тем самым — к облегчению миграции низкомолекулярных фракций на межфазную границу. Это и обусловливает повышение γ и прочности при введении наполнителя в полимерную смесь с низким содержанием другого компонента.

Аналогичным образом можно объяснить и экстремальное изменение свойств системы в области средних составов. Из-за того что в системе ПВХ — сополимер поверхностное натяжение γ ПВХ значительно выше γ сополимера, мы можем принять, что после образования дисперсной фазы ПВХ в сополимере при дальнейшем росте содержания ПВХ должно наблюдаться образование сплошной пространственной сетки физических связей между частицами ПВХ, распределенными в сополимере, как и при введении аэросила. Этот процесс должен вызывать, как уже упоминалось, повышение поверхностного натяжения γ системы и затруднение миграции низкомолекулярных фракций на межфазную границу. Поэтому мы и не наблюдаем локального максимума γ в области малых содержаний ПВХ в смеси, в то же время разрывная прочность повышается именно в той области составов, где структурирование выражено наиболее сильно (65—85% сополимера для смеси без наполнителя) (рис. 4.4, *б*). Введение наполнителя резче обозначает области двух максимумов как по величине γ, так и по разрывной прочности, однако основные закономерности при этом сохраняются.

Наконец, на основании тех же соображений можно объяснить особенности поведения отдельных компонентов при введении в них аэросила. Так, при введении 10% наполнителя поверхностное натяжение γ ПВХ и сополимера падает, так как из-за преимущественной адсорбции высокомолекулярных фракций полимера на поверхности

наполнителя объем полимера и его поверхностный слой содержат большее количество низкомолекулярных фракций, γ которых меньше. В то же время этого количества наполнителя недостаточно для образования сплошной сетки связей между слоями высокомолекулярных фракций, адсорбированных на поверхности наполнителя. Но при введении 20% наполнителя такая сетка, очевидно, образуется, что и вызывает повышение γ наполненного полимера.

Следует учесть, что повышение поверхностного натяжения γ системы при 20% наполнителя нельзя объяснить появлением в поверхностном слое частиц наполнителя, не покрытых полимером, так как процесс формования происходит при температуре, обеспечивающей вязкое течение полимера. Поэтому для поверхности высокоэнергетического наполнителя обеспечены условия полного смачивания полимером.

Таким образом, на основании исследования бинарной смеси полимеров с наполнителем впервые обнаружены экстремальные изменения свойств смеси в зависимости от состава, которые объясняются эффектами перераспределения высоко- и низкомолекулярных фракций на поверхности высокоэнергетического наполнителя и коллоидно-химических явлений в несовместимой бинарной полимерной смеси.

Все отмеченные эффекты ведут к неравнопрочности граничных слоев и полимера-матрицы в объеме.

В ряде случаев на границе раздела возникают слабые граничные слои [20], низкая прочность которых обусловлена не только преимущественно адсорбцией поверхностно-активных фракций, образующих, как все ПАВ, непрочный монослой, но и другими причинами. В основе этих причин лежат как технологические, так и физико-химические факторы. Слабые граничные слои являются причиной нарушения адгезионного контакта при работе армированных конструкций, пониженной водостойкости и т. д.

Бикерманом [20, 26] были рассмотрены причины образования слабых граничных слоев, заключающиеся в неполном смачивании, наличии поверхностных загрязнений, примесей, наличии неудаленных из связующего пузырьков воздуха и т п. Все эти факторы, существенно снижающие адгезионное взаимодействие на границе раздела, носят преимущественно технологический характер и могут быть устранены при изменении способов подготовки поверхностей волокна, изменения технологических режимов и пр. Однако наряду с указанными технологическими факторами существуют принципиальные физико-химические явления, определяемые термодинамикой взаимодействия на межфазной границе, которые ведут к изменению свойств граничных слоев и в ряде случаев к получению слабых граничных слоев

Эти явления, подробно рассмотренные в [27], заключаются в том, что в результате адсорбционного взаимодействия молекул связующих с поверхностью в ходе образования сетчатого полимера при получении армированных пластиков или в случае термопластов

при взаимодействии расплавов полимеров с поверхностью в системе возникают различные уровни микрогетерогенности — молекулярный, структурный, надмолекулярный и химический. Так, при формировании полимера в граничном слое изменяются кинетика процесса и структура образующейся в граничном слое трехмерной сетки, которая по своей эффективной плотности отличается от получаемой в объеме [28]. Адсорбционное взаимодействие макромолекул с поверхностью меняет молекулярную подвижность, характер упаковки, надмолекулярное структурообразование как в линейных, так и в сетчатых полимерах [29—32]. Возникновение различных уровней гетерогенности по чисто физико-химическим причинам может привести к появлению слабых граничных слоев либо слоев, в которых условия для релаксации напряжений и развития трещин при разрушении могут изменяться по сравнению с объемом [29]. Следовательно, при всех случаях рассмотрения межфазной границы армирующее волокно — полимерное связующее (термореактивное или термопласт) необходим учет, а в ряде случаев — специальное исследование особенностей структуры граничных слоев.

4.2. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ МЕЖДУ НАПОЛНИТЕЛЯМИ ВЫСОКОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ И ПОЛИМЕРНЫМИ СВЯЗУЮЩИМИ

К указанным наполнителям относится большинство технически наиболее важных — стеклянные, асбестовые, углеродные, борные металлические и другие виды волокон, большинство дисперсных порошкообразных наполнителей. Хотя все эти наполнители относятся к материалам с высокой поверхностной энергией, проблемы взаимодействия на межфазной границе носят сложный характер, обусловленный тем, что только соблюдения термодинамических требований недостаточно для обеспечения высокой адгезии и соответственно необходимых физико-механических свойств. Механизм действия армирующих наполнителей в композиционных материалах с точки зрения явлений механики подробно изучен Г. Д. Андреевской [33], а основные закономерности физикохимии межфазных явлений в таких системах являются общими для любых наполненных систем [29].

Ряд особенностей свойств межфазных слоев в системах на основе стекловолокна и различных термореактивных связующих детально описан и проанализирован с позиций молекулярной физики полимеров в работе Ф. Г. Фабуляка [34]. Им показано, что изменение молекулярной подвижности макроцепей на разных стадиях отверждения в присутствии поверхностей стекловолокна ведет к изменению не только кинетики процесса и плотности сетки, но и релаксационных характеристик полимеров в граничных слоях. Это обстоятельст-

во имеет весьма существенное значение при анализе работоспособности и процессов разрушения армированных систем.

Введение наполнителя существенно меняет спектр времен релаксации связующего полимера [35], что связано с изменением характера молекулярной упаковки макромолекул в межфазном слое, и с появлением дополнительного свободного объема, являющегося важным фактором в релаксационных процессах [36, 37]. К сожалению, как правило, эти основополагающие процессы, протекающие на межфазной границе, мало принимаются во внимание технологами, которые видят основную причину улучшения свойств композиционных материалов на основе армирующих наполнителей с высокой поверхностной энергией в увеличении адгезии на границе раздела.

До сих пор господствующей тенденцией в этом направлении является аппретирование стекло- и других волокон различными аппретами, способными улучшить смачивание поверхности волокна, загрязненного после текстильной переработки, адгезию связующего к поверхности, поверхностная энергия которой значительно понижена. Эти вопросы подробно рассмотрены в работах [38—43] и попрежнему одной из основных задач здесь является подбор аппретов, способных в пределе к образованию химической связи как с поверхностью наполнителя, так и со связующим. Предполагается, что образование такой химической связи является условием высокой когезионной прочности, сопоставимой с прочностью химической связи.

В ряде случаев аппретирование волокон позволяет значительно повысить физико-механические характеристики стеклопластиков и других армированных пластиков (значительно труднее говорить об увеличении адгезии в этих случаях из-за отсутствия надежных методов оценки адгезии к связующим в реальных композиционных материалах, а не в модельных условиях). Так, была установлена связь с передачей усилий на границе стекловолокно — эпоксидная матрица с величины критического поверхностного натяжения аппрета по Цисману [2].

Повышение этой величины с 28 до 42,5 дин/см приводило к улучшению физических характеристик, так как физические свойства оказались функцией критического поверхностного натяжения аппрета. Однако механизм действия аппретов до сих пор остается недостаточно выясненным. Роль аппретирующего вещества может сводиться не только к образованию химических связей (в этом вопросе до сих пор очень много неясностей [29]), но и к улучшению обычного физического взаимодействия, улучшению совместимости волокна со связующим, что также является важным фактором в обеспечении необходимого комплекса физико-механических свойств. Так, важную роль могут играть водородные связи между ОН-группами стекла и функциональными группами связующих.

Вместе с тем расчеты показывают, что вклад химических связей между связующим и стеклянным волокном в адгезионную прочность не может быть настолько большим, чтобы обеспечить известное

улучшение физико-механических свойств композиционных материалов (см. [29]). До сих пор недостаточно изучен вопрос о характере распределения аппрета по поверхности волокна, а отсюда об его взаимодействии со связующим [44].

Практически не исследован вопрос о реакционной способности связанных с поверхностью стекловолокна функциональных аппретов в реакциях сополимеризации или сополиконденсации со связующими. Однако известны случаи, когда обработка каолина силанами — типичными аппретами для стекловолокна — приводит к существенному улучшению свойств его композиции с полиэтиленом, где нет никаких оснований ожидать химического взаимодействия [45].

Таким образом, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что на границе раздела полимер — модифицированный наполнитель могут образовываться как химические, так и физические (в том числе водородные) связи. Однако роль их в процессе усиления окончательно не установлена. На основании представлений о значении адгезионных явлений в механизме усиления можно считать, что здесь существенно образование определенного числа достаточно прочных связей независимо от их природы.

Следовательно, проблема состоит не столько в природе, сколько в количестве прочных связей, необходимых для обеспечения оптимальных свойств. Большое число связей уменьшает подвижность макромолекул в граничном слое, увеличивает внутренние напряжения, изменяя структуру поверхностного слоя, и может приводить к появлению дефектных областей. Прочность связи как ее энергетическая характеристика пока еще не фигурирует в существующих теориях усиления [29].

Улучшение свойств полимерных композиционных материалов может быть достигнуто путем обработки армирующих наполнителей полимерными аппретами. Их использование в большинстве случаев способствует увеличению прочности сцепления связующего со стеклом без образования между ними химической связи. Причина этого, по нашему мнению, может заключаться в возможности образования переходных слоев между полимером аппрета и полимером связующего по механизму, рассмотренному в [46].

Улучшение свойств может достигаться в результате изменения условий релаксации внутренних напряжений в граничном слое. Чем ниже такие внутренние напряжения, являющиеся следствием адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз, тем прочнее адгезионная связь между соединяемыми элементами С этой точки зрения может быть перспективным использование двухкомпонентных связующих, характеризующихся различной адсорбцией к поверхности наполнителя.

В данном случае в результате термодинамической несовместимости связующих будет происходить преимущественная адсорбция одного из них на поверхности волокна и образование демпфирующего переходного слоя. Особенно перспективным явилось здесь ис-

пользование в качестве связующих взаимопроникающих полимерных сеток, позволяющих практически полностью исключить возникновение внутренних напряжений [47].

Физико-механические характеристики армированных систем могут быть улучшены и в результате действия коллоидно-химических факторов, связанных с селективностью взаимодействия с поверхностью фракций различного поверхностного натяжения [23], и введением наполненных связующих, вследствие чего развивается сложный комплекс физико-химических и коллоидно-химических явлений, определяемых перераспределением компонентов в граничных слоях. Следует ожидать также, что эти характеристики могут быть улучшены путем изменения условий отверждения связующих, поскольку на эти процессы сильное влияние оказывает высокоразвитая поверхность наполнителя. На это обстоятельство мы обратили внимание еще в 1968 г. [48], а последующие исследования в этом направлении подтвердили правильность такого подхода [28, 29].

Существенно, что это имеет значение не только при отверждении термореактивных связующих, но и при полимеризации на поверхности термопластов. Так, была изучена полимеризация кристаллического ε-аминокапролактама и капроновой кислоты и гексаметилендиаммонийадипината [49] на поверхности углеродных и других волокон. При этом было обнаружено, что формирующийся полимер ориентируется вдоль от волокна в результате специфического взаимодействия углов кристаллов графита и полимера. Эпитаксиальная кристаллизация ПЭ на С-плоскости графита дает трехмерную ориентацию полимера.

Концентрация граней на поверхности кристаллов графитовых волокон найдена методом Раман-спектроскопии, и рост прочности композита на сдвиг оказался связанным с концентрацией углов. Это обусловлено тем, что грани являются ответственными за сильное взаимодействие полярных молекул с графитом и ориентированную кристаллизацию. Обнаруженные эффекты равно проявляются при полимеризации как жидкого, так и кристаллического мономера — в обоих случаях происходит ориентация одной из кристаллографических осей матрицы вдоль оси волокна. В дальнейшем близкие результаты были получены при полимеризации этилена на поверхности [50].

4.3. ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ОРГАНИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО — СВЯЗУЮЩЕЕ

Использование в композиционных материалах органических армирующих наполнителей обеспечивает определенные преимущества перед минеральными, среди которых особо важная роль принадлежит близости коэффициентов термического расширения волокна и связующего, что создает дополнительный эффект упрочнения армированной системы в результате снижения термических напряжений.

Однако межфазные явления на границе органическое волокно — полимерные связующие существенно отличны от того, что рассматривалось ранее при анализе композитов на основе минеральных волокон. Особенности этих систем заключаются прежде всего в том, что адгезионные явления на границе раздела двух полимерных фаз в данном случае имеют место, когда обе фазы характеризуются низкой поверхностной энергией, т. е. когда термодинамически нельзя ожидать сильного адсорбционного (или адгезионного) взаимодействия компонентов. Это не означает, разумеется, отсутствия адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз. Прочность связи полимерного армирующего волокна с полимерным связующим может быть очень значительной, что приводит к высокой стабильности таких систем (псевдосовместимость при отсутствии истинной термодинамической совместимости компонентов) [29]. В системах с полимерными армирующими волокнами значительную роль в усилении играет диффузионный механизм адгезии [5, 51].

Другой особенностью взаимодействия в таких системах является возможность образования химических связей между поверхностью полимерного наполнителя и связующего вследствие либо протекания процессов передачи цепи на полимерное волокно или реакций обрыва для полимеризационноспособных связующих, либо участия функциональных групп армирующего наполнителя во взаимодействии со связующими, отверждающимися по поликонденсационному механизму. Прививка связующего к поверхности волокна по аналогии с аппретированием минеральных волокон должна до определенного предела улучшить свойства композиции.

Характерным для таких систем является то, что прививка на ориентированные волокна и свойства привитого сополимера в значительной мере определяются структурой и свойствами самого волокна, которые в процессе прививки могут меняться [52, 53].

Таким образом, в отличие от минеральных армирующих волокон при армировании синтетическими и искусственными волокнами меняются сами свойства армирующего наполнителя. Одной из причин этого являются межфазные процессы диффузии и набухания при введении связующего и технологические параметры, определяющие процесс формирования армированных пластиков.

Так, показано [54—58], что в системе армирующее полимерное волокно — связующее существует взаимное влияние на их молекулярную подвижность в граничном слое Это взаимное влияние связано с нарушением первоначальной поверхности волокна в результате давления и температуры в условиях формирования органопластов. При этом происходит снижение прочности армирующих волокон и изменение их структуры и степени ориентации. Особенно интенсивно эти процессы происходят в приповерхностных слоях волокна, где морфологически и структурно наблюдаются образование размытой переходной области и отсутствие четкой границы между волокном и связующим

Различия в условиях формирования пластика приводят также

к существенным морфологическим изменениям волокон, т. е. к изменению их прочностных характеристик. При этом степень размытости границы раздела будет зависеть как от состояния исходной поверхности волокна, так и от типа примененного связующего, что связано с термодинамическими характеристиками совместимости и со структурными особенностями самого связующего.

При этом на разных стадиях отверждения сложным образом меняется молекулярная подвижность обоих компонентов системы, включая, естественно, граничный слой волокна; характер всех процессов зависит от величины давления, при котором происходит формирование армированного пластика [55—58].

Таким образом, отличительной чертой межфазных явлений в полимерных композиционных материалах, армированных органическими волокнистыми наполнителями, является изменение не только свойств граничного слоя связующего вблизи разделяющей поверхности, но и граничного слоя волокна.

Для органических волокон существует другая особенность межфазных явлений, отличающая их от минеральных. Свойства поверхностей органических волокон зависят не только от их химической природы, но и от кратности вытяжки. Изменение степени ориентации волокна приводит к изменению величины поверхностного натяжения волокна, а следовательно, меняется его способность к смачиванию. Условия обработки волокна (температура и давление) могут приводить к некоторому снижению поверхностного натяжения за счет разупорядочения волокна и изменения плотности. Проведение сопоставления таких данных с прочностными характеристиками композитов указало на существование определенной корреляции [59].

Развитие новых типов органических волокон — высокопрочных, термостойких и др. (например, полиимидных) — поставило на повестку дня ряд новых проблем, так как по имеющимся ограниченным данным поведение таких волокон в композициях отличается от случаев использования традиционных химических волокон (полиамидных, полиэфирных, вискозных и др.). Одним из наиболее существенных обстоятельств здесь является, по-видимому, то, что структурные и прочие особенности этих волокон не способствуют образованию на границе раздела переходных слоев (их поведение значительно ближе к поведению минеральных волокон). Поэтому вопросы адгезии (с учетом, по-прежнему, низких величин поверхностного натяжения таких полимерных волокон) должны решаться приемами, отличными от применяемых к традиционным органическим волокнам.

К таким могут быть отнесены методы плазменной обработки поверхности, т. е. создания на поверхности сильнополярных групп, методы создания определенной микрошероховатости поверхности волокон для обеспечения повышенной адгезии по механизму затекания связующего в дефекте поверхности. Предпринимаются различные, описанные преимущественно в патентной литературе попытки создания специальных аппретов для таких волокон. Однако

принципиальные основы создания их еще не разработаны и это является одним из наиболее важных и нерешенных вопросов проблемы армирования органическими волокнами в целом.

Следовательно, при сохранении ряда общих физико-химических закономерностей поведения систем, армированных органическими волокнами, они отличаются существенной спецификой, вызванной полимерной природой обоих компонентов.

В принципе, при получении армированных пластиков возможно как повышение прочности адгезионной связи в результате прививки и упрочнения армирующего волокна, так и ухудшение свойств материала.

4.4. О ВЛИЯНИИ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ

Вопросы, связанные с влиянием состояния поверхности и способами ее подготовки на межфазные явления в армированных системах, нами рассматривались уже частично в предыдущих разделах.

Основными факторами, которые характеризуют состояние поверхности и определяют физико-механические свойства композитов, следует считать:

— степень чистоты поверхности, т. е. удаления с поверхности замасливателей и других примесей, вносимых в технологическом процессе получения армирующего наполнителя; этот фактор определяет величину поверхностного натяжения волокна, его способность смачиваться связующими и адгезию;

— степень развитости или шероховатости поверхности, определяющая также полноту смачивания и возможность образования на границе раздела слабых граничных слоев, т. е. возникновения дефектов, служащих, согласно Бикерману, очагами разрушения материала [20];

— важным фактором является химическая однородность поверхности.

Для дисперсных наполнителей хорошо установлен факт (см. [29]), что определенная степень микромозаичности поверхности является положительным фактором усиления, позволяя образоваться структурной сетке самого наполнителя. Видимо, нельзя исключить полезной роли некоторой химической неоднородности поверхности в физико-механических свойствах композитов. Выше мы говорили о возникновении в армированных системах различных уровней гетерогенности. Согласно В. Н. Кулезневу [60], для получения оптимальных свойств композиции требуется достижение некоторой оптимальной степени ее неоднородности, так как известно, что механическая неоднородность приводит к улучшению свойств

многих материалов, в том числе неполимерных. В частности В. Н. Кулезнев допускает возможность релаксации перенапряжений в переходных слоях, где трещина многократно меняет направление роста.

Очевидно, гетерогенность, определяемая физико-химическими свойствами и задаваемая структурой поверхности волокна, может быть положительным фактором, улучшающим свойства композиции. Обычно бытующее мнение о том, что любые нарушения сплошности, пустоты являются источниками снижения прочности и что надо стремиться к предельной гомогенизации системы, следует пересмотреть. Еще более 10 лет тому назад А. Келлер сказал, что пустоты могут также останавливать трещины и тем самым действовать как упрочнители. «Внутренние поверхности,— говорит Келлер,— не подвергнуты разрушению, физическому или химическому. Поэтому пористые материалы могут быть прочнее однородных с той же площадью поперечного сечения и могут использоваться там, где общий объем не имеет решающего значения. Поэтому нам, возможно, следует доставлять в наши конструкционные материалы также воздух или газы [61].

В применении к армирующим волокнам существует и ряд других факторов, связанных с состоянием волокна и влияющих на его поведение в армированном пластике. Так, различия в диаметре армирующего волокна и соответственно в его структуре и поверхностном натяжении также могут приводить к изменению условий адгезионного взаимодействия на межфазной границе, которое будет функцией состояния поверхности волокна.

Экспериментально установлено, что технологические параметры получения волокна (скорость вытяжки, способ поверхностной обработки) сильно влияют на поверхностные свойства [62]. Поверхностное натяжение увеличивается с уменьшением диаметра волокна и скорости вытяжки. Это объясняется, по-видимому, тем, что при постоянной скорости вытяжки участки волокна с меньшим диаметром ориентированы сильнее. Эффективность модификации поверхности волокна в целом может характеризоваться такими показателями:

— незначительное влияние на физико-механические свойства волокна, особенно разрывную прочность и начальный модуль упругости;

— образование химических связей модифицирующего агента с волокном;

— увеличение адгезионной прочности связующих с поверхностью модифицированного волокна;

— увеличение длительной адгезии связующих к обработанному волокну.

Подробно последние результаты в области модификации поверхностей волокон для армированных пластиков рассмотрены в работе [62], в частности описаны результаты разработки и применения «прямых» замасливателей, которые одновременно с текстильной обработкой волокна обеспечивают высокую адгезию к ним связующих.

В заключение следует отметить, что хотя основные физико-химические процессы, развивающиеся на границе раздела волокно-связующее, исследованы и охарактеризованы качественно весьма подробно [29], в этой области остается большое число нерешенных проблем, связанных как с количественным описанием процессов с позиций термодинамики и молекулярной физики, так и с неясностью деталей механизмов возникновения слабых граничных слоев, действием ряда коллоидно-химических факторов, влиянием селективного взаимодействия с поверхностью волокна отделочных компонентов реакционной системы и т. п. Решение этих проблем будет способствовать не только пониманию физико-химии процессов, но и существенному улучшению качества изделий, залогом чему является уже сейчас успешное решение ряда технологических проблем на основе развитых за последние годы физико-химических представлений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Конструкционные* свойства пластмасс / Под ред. Э. Бера.— М. : Химия, 1967.— 464 с.
2. *Цисман В.* Пути улучшения свойств стеклопластиков.— Химия и технология полимеров, 1966, № 2, с. 39—54.
3. *Файнерман А. Е.* Новое в определении поверхностного натяжения твердых полимеров.— В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев : Наук. думка, 1975, с. 17—32.
4. *Голубенкова Л. И.* Зависимость свойств стеклопластиков от процессов, протекающих на границе наполнитель — связующее.— В кн.: Армированные полимерные материалы. М. : Мир, 1968, с. 91—121.
5. *Воюцкий С. С.* Аутогезия и адгезия высокополимеров.— М. : Ростехиздат, 1960.— 244 с.
6. *Липатов Ю. С.* Физико-химия наполненных полимеров.— Киев : Наук. думка, 1967.— 234 с.
7. *Липатов Ю. С., Мышко В. И.* О связи адгезии с термодинамическими параметрами полимеров.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1974, **16**, № 5, с. 1148—1151.
8. *Lipatov Y., Feinerman A.* Surface tension and surface free energy of polymers.— Avd. Colloid and Surface Chem., 1979, **11**, N 3, p. 195—234.
9. *Берлин А. А., Басин В. Е.* Основы адгезии полимеров.— М. : Химия, 1974.— 392 с.
10. *Мышко В. И., Липатов Ю. С., Веселовский Р. А.* Исследование изменения свободной поверхностной энергии при образовании твердых полимеров из жидких смол.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1971, **13**, № 2, с. 114—117.
11. *Санжаровский А. Т.* Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий.— М. : Химия, 1978.— 184 с.
12. *Bikerman J. J.* The science of adhesive joints.— New York; London : Acad. press, 1968.— 390 p.
13. *Bikerman J. J.* Physical surfaces.— New York; London : Acad. press, 1970.— 478 p.
14. *Дерягин Б. В., Кротова Н. А.* Адгезия.— М. : Изд-во АН СССР, 1949.— 244 с.
15. *Hapsen R. H., Schonhorn H.* A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding.— J. Polym. Sci. B, 1966, **4**, N 3, p. 203—209.
16. *Мышко В. И., Веселовский Р. А., Липатов Ю. С.* Исследование изменений поверхностного натяжения при полимеризации олигомера в присутствии ПАВ.— Синтез и физико-химия полимеров, 1971, № 10, с. 123—127.
17. *Толстая С. Н., Шабанова С. А.* Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности.— М. : Химия, 1976.— 176 с.

18. *Шолохова А. Б., Толстая С. Н., Фрейдин А. С.* Влияние адсорбционной модификации наполнителя на прочностные свойства полимерных композиций.— Пласт. массы, 1965, № 5, с. 72—74.
19. *Сухарева Л. А., Толстая С. Н., Зубов П. Н.* Механические и адгезионные свойства полиэфирных покрытий, пигментированных двуокисью титана рутильной формы.— Лакокрасоч. материалы и их применение, 1965, № 3, с. 3—6.
20. *Бикерман Я. О.* Новые представления о прочности адгезионных связей полимеров.— Успехи химии, 1972, **41**, № 18, с. 1431—1464.
21. *Lipatov Yu., Feinerman A.* What is the reason for adhesion and adhesion strenght.— J. Adhesion, 1974, **6**, N 1/2, p. 165—167.
22. *Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Анохин О. В.* О роли межфазных явлений в формировании смесей полимеров.— Докл. АН СССР, 1976, **231**, № 2, с. 381—384.
23. *Липатов Ю. С., Шифрин В. В., Фабуляк Ф. Г.* Молекулярная подвижность на границе раздела смеси полимер — наполнитель.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1976, **18**, № 4, с. 767—771.
24. *Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Шифрин В. В.* О влиянии минерального наполнителя на поверхностное натяжение бинарной полимерной смеси.— Докл. АН СССР, 1977, **234**, № 3, с. 596—599.
25. *Липатов Ю. С., Тодосийчук Т. Т., Сергеева Л. М.* Влияние температуры на структурообразование в растворах эпоксидной смолы и ее адсорбцию на стекле.— Синтез и физико-химия полимеров, 1973, № 12, с. 78—82.
26. *Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П.* Адгезия твердых тел.— М. : Наука, 1973.— 278 с.
27. *Lipatov Y.* Role of interfacial phenomena in the formation of micro- and macroheterogeneities in multicomponent polymer systems.— Pure and Appl. Chem., 1975, **43**, N 1/2, p. 273—289.
28. *Липатова Т. Э.* Влияние твердой поверхности на процесс формирования некоторых полимеров.— В кн.: Кинетика и механизм реакции образования полимеров. Киев : Наук. думка, 1977, с. 130—140.
29. *Липатов Ю. С.* Физическая химия наполненных полимеров.— М. : Химия, 1977.— 304 с.
30. *Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Попова Н. Г., Носалевич И. М.* Исследование молекулярной подвижности в эпоксидных полимерах на различных стадиях отверждения в объеме и на границе раздела.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1971, **13**, № 11, с. 2601—2606.
31. *Lipatov Y., Kuksin A., Sergeeva L.* An investigation of the relation between the adhesion of polyurethanes to solid and network structure.— J. Adhes., 1974, **6**, N 3, p. 259—274.
32. *Мельниченко В. П., Безрук Л. И., Липатов Ю. С.* Электронномикроскопическое исследование структуры стеклопластиков.— Синтез и физико-химия полимеров, 1966, № 9, с. 119—121.
33. *Андреевская Г. Д.* Высокопрочные ориентированные стеклопластики.— М. : Наука, 1966.— 370 с.
34. *Фабуляк Ф. Г.* Исследование молекулярной подвижности полимерных цепей в поверхностных слоях в зависимости от природы поверхности : Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— Киев, 1976.— 44 с.
35. *Lipatov Y., Babich V., Rosovizky V.* Effect of filler on the relaxation time spectra of filled polymers.— J. Appl. Polym. Sci., 1976, **20**, N 7, p. 1787—1794.
36. *Lipatov Y.* Structure and relaxation of thin polymer layers on solid surfaces.— Rubber Chem. and Techn., 1976, **499**, N 5, p. 1311—1323.
37. *Lipatov Yu.* Relaxation and viscoelastic properties of heterogeneous polymeric compositions.— Adv. Polym. Sci., 1977, **22**, p. 1—59.
38. *Киселев Б. А.* Стеклопластики.— М. : Госхимиздат, 1961.— 240 с.
39. *Стеклопластики* / Под ред Ф. Моргана. М. : Изд-во иностр. лит., 1961.— 482 с.
40 *Wake W.* Adhesion and formulation of adhesives.— London : Appl. Sci. Publ., 1976.— 325 p.
41. *Adhesion* and adhesives. Vol. 2. Applications / Ed. R. Houvink, O. Salomon.— Amsterdam : Elsevier Publ. co, 1967.— 590 p.

42. *Glass* reinforced plastics / Ed. B. Parkyn.— London : Iliffe books, 1970.— 304 p.
43. *Fundamental* aspects of fiber reinforced plastic composites. / Ed. R. Schwartz, H. Schwartz.— New York. : Intersci. publ., 1968.— 284 p.
44. *Sterman S., Mardens J.* Bonding organic polymers to glass by silane coupling agents.— In: Fundamental aspects of fiber reinforced plastic composites. New York. : Intersci. publ., 1968, p. 254—274.
45. *Геде Й., Мюллер В., Лебедев Е. В., Липатов Ю. С.* Влияние обработки наполнителя силанами в композициях полиэтилена с каолином.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1977, **19**, № 6, с. 1254—1259.
46. *Липатов Ю. С., Лебедев Е. В.* К вопросу о структуре переходного слоя в смесях полимеров.— Докл. АН СССР, 1976, **230**, № 6, с. 1380—1382.
47. *Липатов Ю. С., Веселовский Р. А., Значков Ю. К.* Об особенностях свойств клеев на основе взаимопроникающих полимерных сеток.— Докл. АН СССР, 1978, **238**, № 1, с. 174—177.
48. *Липатов Ю. С.* Влияние границы раздела на реакцию синтеза и структуру трехмерных полимеров.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1968, **10**, № 12, с. 2737—2742.
49. *Baer E., Litt M., Koenig J. L., Lando J. B.* New concepts on fiber-matrix interfacial behaviour for composite materials.— In: 26th Ann. conf. Reinforc. Plast., 1971, Sec. 20, E, p. 1—10.
50. *Новокошнова Л. А., Распопов Л. Н., Руссиян К. Н., Кудинова О. И., Маклакова Т. А., Дьячковский Ф. С.* Микрообласти ориентации в нассентных частицах полипропилена.— Докл. АН СССР, 2975, **224**, № 2, с. 384—386.
51. *Воюцкий С. С., Вакула В. Л.* Современные взгляды на адгезию высокополимеров.— Успехи химии, 1959, **28**, № 6, с. 701—740.
52. *Липатова Т. Э., Тутаева Н. Л., Липатов Ю. С.* Влияние прививки полистирола на некоторые свойства ориентированного полиэтилена.— Высокомолекуляр. соединения, 1961, **3**, № 2, с. 184—190.
53. *Тутаева Н. Л., Липатова Т. Э., Липатов Ю. С.* Влияние прививки линейного и пространственного полимеров на некоторые свойства ориентированных полимеров.— Высокомолекуляр. соединения, 1964, **6**, № 11, с. 1969—1973.
54. *Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Овчинникова Г. П.* Исследование молекулярных движений в системе эпоксидная смола — пластификатор.— Механика полимеров, 1973, № 2, с. 374.
55. *Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Овчинникова Г. П.* Исследование молекулярной подвижности компонентов в системе отверждаемая смола — поликапроамид.— В кн.: Физическая химия полимерных композиций. Киев : Наук. думка, 1974, с. 74—79.
56. *Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Овчинникова Г. П., Артеменко С. Е.* Влияние давления на свойства поверхностных слоев полимера на полимерной подложке в условиях получения органопластов.— Синтез и физико-химия полимеров, 1975, № 17, с. 39—43.
57. *Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Овчинникова Г. П.* О влиянии давления на релаксационные процессы в полимерах.— Докл. АН УССР. Сер. В, 1975, № 6, с. 521—524.
58. *Липатов Ю. С., Артеменко С. Е., Лебедев Е. В., Ивченко И. К., Андреева В. В., Овчинникова Г. П.* Исследование морфологии пластиков, армированных химическими волокнами.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1975, **17**, № 8, с. 584—586.
59. *Овчинникова Г. П.* Исследование физико-химических явлений при армировании синтетических смол химическими волокнами : Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1976.— 18 с.
60. *Кулезнев В. П.* Коллоидная структура смесей полимеров, ее формирование и влияние на свойства.— В кн.: Смеси и сплавы полимеров. Киев : Наук. думка, 1978, с. 3—24.
61. *Келлер А.* Обсуждение.— В кн.: Механические свойства новых материалов. М. : Мир, 1966, с. 221—225.
62. *Новикова О. А.* Полимерные армирующие волокна.— Вестн. АН УССР, 1977, № 5, с. 60—68.

Глава 5 ПОВЕРХНОСТНОЕ И МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Поверхностное натяжение полимеров представляет собой важную в теоретическом и практическом отношении величину. Известно, что многие свойства полимерных материалов определяются структурой и свойствами поверхностного слоя и знание величины поверхностного натяжения (ПН) является необходимым для оценки этих свойств. Применение полимеров для стабилизации коллоидных систем (эмульсий и дисперсий), использование их в качестве поверхностно-активных веществ также невозможно без знания основных термодинамических характеристик поверхностей полимера.

Применение полимеров в конструкционных материалах, представляющих собой гетерогенные полимерные системы, невозможно без изучения закономерностей поведения полимеров на границе раздела с твердыми телами, без оценки энергии такого взаимодействия, определяющей адгезию полимеров. Поэтому последние годы характеризуются резким расширением исследований в области поверхностных явлений в полимерах [1—5] и особенно активной разработкой теоретических и экспериментальных методов определения ПН полимеров и их растворов, находящихся в различных агрегатных состояниях.

В данной главе будут рассмотрены основные теоретические и экспериментальные вопросы, связанные с расчетом и измерением ПН жидких и твердых полимеров, а также их растворов.

5.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЙ

Существуют два подхода к рассмотрению поверхностных явлений: метод Гиббса, или избытков [6, 7], и метод слоя конечной толщины [8, 9]. По Гиббсу, для двухфазной системы вместо реального поверхностного слоя вводится гипотетическая разделяющая поверхность, обычно расположенная перпендикулярно градиенту плотности. При этом свойства объемных

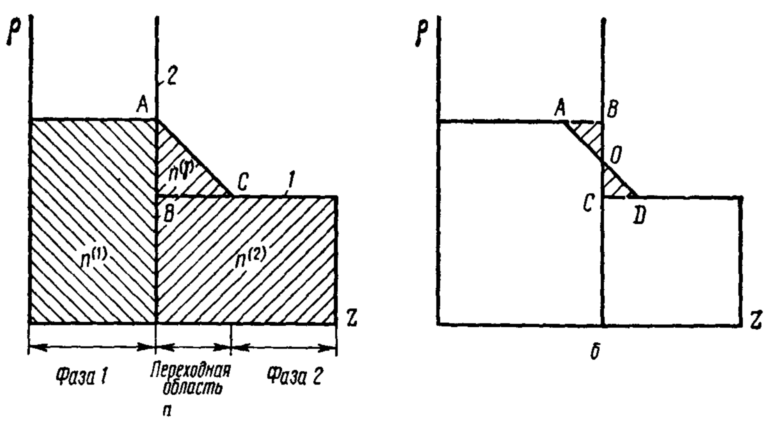


Рис. 5.1. Модель двухфазной однокомнатной системы по Гиббсу (*а*) и для эквимолекулярной разделяющей поверхности (*б*):

1 — «реальная» плотность системы; *2* — разделяющая поверхность. $\Delta AOB = \Delta COD$.

фаз вплоть до разделяющей поверхности остаются неизменными, а на разделяющей поверхности меняются скачком. На рис. 5.1 схематически изображена плотность «реальной» двухфазной системы. Для удобства принимается, что в переходной области плотность изменяется линейно с толщиной.

Согласно Гиббсу, плотность фаз *1* и *2* до разделяющей поверхности остается постоянной, а на разделяющей поверхности меняется скачком. Так, если на рис. 5.1, *а* изображена плотность для сечений перпендикулярно градиенту плотности конечных размеров, тогда площадь, заключенная между кривой *1* и осью абсцисс, соответствует числу молекул каждой из фаз: до точки *B* содержится n^2 молекул фазы *2*, а до точки *A* — n^1 молекул фазы *1*. Все количество молекул, соответствующее площади треугольника *ABC*, находится, по Гиббсу, на разделяющей поверхности *2*, которая не имеет толщины, т. е. все количество молекул n^γ как бы «вдавлено» в плоскость *2*.

В таком случае любую величину, характеризующую двухфазную систему, например число молекул n_i *i*-го компонента, можно представить в виде

$$n_i = n_i^1 + n_i^2 + n_i^\gamma,$$

где величина с индексом γ называется поверхностным избытком (в алгебраическом смысле). Поэтому метод Гиббса называют иногда методом избытков. Отметим, что положение разделяющей поверхности не определено, хотя обычно ее располагают внутри переходной области. В частности, ее можно выбрать так, чтобы поверхностный избыток был равен нулю (рис. 5.1, *б*). Эта особая разделяющая поверхность называется эквимолекулярной.

Для описанной модели между свободной энергией системы *F* и ее поверхностным натяжением имеет место соотношение

$$F = \sum_i \mu_i n_i - PV + \gamma A, \qquad (5.1)$$

а для избытка, приходящегося на единицу площади разделяющей поверхности:

$$F^\gamma = \gamma + \sum_i \mu_i \Gamma_i, \qquad (5.2)$$

где μ_i — химический потенциал; Γ_i — поверхностный избыток i-го компонента; P — давление; V — молярный объем.

Отсюда видно, что только при особом выборе разделяющей поверхности, когда второе слагаемое в уравнении (5.2) равно нулю:

$$F^\gamma = \gamma. \qquad (5.3)$$

Для однокомпонентной двухфазной системы этот выбор соответствует эквимолекулярной разделяющей поверхности, так как $\Gamma_i = 0$. В случае твердого тела уравнения (5.2) и (5.3) не всегда справедливы, так как поверхностное натяжение — тензорная величина, а свободная поверхностная энергия — скаляр. Однако мы ограничимся рассмотрением изотропных тел с равновесным состоянием поверхности, а интересующийся читатель может обратиться к специальной литературе, например [10]. В то же время для твердых полимеров нет необходимости вводить отдельные обозначения для величины ПН твердых полимеров на границе с собственным паром или воздухом, так как (5.2) и (5.3) учитывают многокомпонентность сосуществующих фаз. И уж совсем неверно рассматривать ПН твердого полимера на границе с вакуумом (см., например, [4]), так как он не является фазой. Необходимость оговорок в предыдущем абзаце вызвана тем, что до сих пор в литературе можно встретить нечеткое представление о методе Гиббса. Так, уравнения

$$dF^\gamma = \gamma dA + S^\gamma dT + \sum_i \mu_i d\Gamma_i, \qquad (5.4)$$

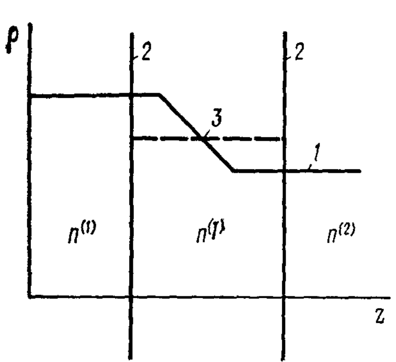
$$d\gamma + S^\gamma dT + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0 \qquad (5.5)$$

(где S_j — удельная избыточная поверхностная энтропия), вытекающие из уравнения (5.2). Оно и Кондо [11] называют фундаментальными уравнения Гиббса для межфазного слоя, в то время как они основаны на использовании гипотетической разделяющей поверхности. Дело в том, что фундаментальное уравнение для межфазного слоя конечной толщины [9, с. 57]

$$d\gamma + S^\gamma dT - V^\gamma dP_N + \sum_i \frac{\mu_i^\gamma}{A} d\mu_i^\gamma = 0 \qquad (5.6)$$

и уравнение Гиббса по внешнему виду совпадают, хотя в (5.4) величины относятся к реальному межфазному слою, а в (5.5) — «избыточные» величины.

Эти различные подходы связаны со сложностью самой проблемы. Строго теоретически влияние данной фазы должно распространяться



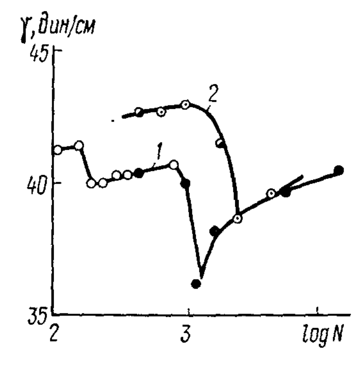


Рис. 5.2. Модель двухфазной однокомпонентной системы по Гиббсу со слоем конечной толщины:

1 — «реальная» плотность системы, 2 — две разделяющие поверхности; 3 — усредненное значение плотности переходного слоя.

Рис. 5.3. Зависимость ПН для полиэтиленгликоля при 80° С (1) и полидиэтиленадипината при 20° С (2).

на всю толщину соседней фазы. Введение Гиббсом разделяющей поверхности снимает вопрос о толщине переходного слоя. Однако применение двух разделяющих поверхностей (рис. 5.2), находящихся в объеме сосуществующих фаз, ближе к реальности, но не устраняет неопределенности в выборе толщины переходного слоя. Приходится поэтому говорить об эффективной толщине переходного слоя, за пределами которого отклонение локальных свойств от их объемных значений становится несущественным [9, с. 13]. Хотя термодинамически не ясен критерий несущественности, этот метод позволяет изучать свойства переходных слоев, что составляет одну из важнейших проблем поверхностных явлений. Во многих случаях можно показать адекватность методов. Так, для бинарной двухфазной системы в изотермических условиях (5.6) превращается в (5.9)

$$(d\gamma/dN_1)_T = RT\delta\,(N_1 - N_1^{\gamma})/(V^{\gamma}N_1N_2), \qquad (5.7)$$

но так как [7]

$$(N_2N_1/RT)\,(d\gamma/dN_1)_T = N_2\Gamma_1^2 = \Gamma_1^N, \qquad (5.8)$$

то

$$N_1^{\gamma} = N_1 + V^{\gamma}\Gamma_1^N/\delta. \qquad (5.9)$$

Здесь N_1 и N_2 — молярные доли компонентов; V^{γ} — молярный объем поверхностного слоя; δ — его толщина; Γ_i^N — поверхностный избыток для разделяющей поверхности; N_i^{γ} — доля в поверхностном слое.

Видно, что здесь величина Γ_1^N действительно имеет смысл избытка, находящегося в «разделяющем» слое толщиной δ, причем этот разделяющий слой уже ничем не отличается по физическому смыслу от межфазного слоя. Поэтому выбор того или иного метода в каждом конкретном случае может диктоваться условиями удобства.

При термодинамическом подходе к проблеме поверхностного натяжения полимеров решение уравнений (5.5) или (5.6) возможно тогда, когда известно уравнение состояния системы. При статистическом подходе возможно получение всех термодинамических функций, если известен способ определения статистической суммы. Поскольку расчеты упомянутой суммы для полимерных систем крайне сложны, то при рассмотрении ПН полимеров используются до сих пор лишь решеточные модели [11, 12].

В такой решеточной модели для низкомолекулярной системы ее объем разбивают на равновеликие ячейки, причем, если число ячеек n принимается равным числу молекул системы, тогда решеточную теорию называют теорией свободного объема, если же число ячеек больше числа молекул — дырочной теорией [11]. Если берется число ячеек, равное числу молекул, то размер ячейки всегда больше собственного объема молекулы, так как суммарный объем молекул меньше объема тела даже при плотнейшей упаковке (плотнейшая упаковка паров занимает объем на 70%).

В теории свободного объема, как и при рассмотрении канонического ансамбля, основным является соотношение [13]

$$F = -kT \ln Z, \tag{5.10}$$

где статистическая сумма или статистический интеграл для канонического ансамбля

$$Z = \frac{Q}{n! \Lambda^{3n}}. \tag{5.11}$$

При этом конфигурационный интеграл рассчитывают исходя из тех соображений, что при больших плотностях из-за значительных сил отталкивания каждая ячейка занята лишь одной молекулой, а при малых плотностях вводят поправку на множественность заселения ячейки

$$Q = \eta^n Q^1, \tag{5.12}$$

где множитель η, определяющий коллективную энтропию системы, равен единице при больших плотностях и e — при низких. Если Φ_0 — потенциальная энергия решетки в «невозмущенном» состоянии, а $\varphi(R_i)$ — увеличение энергии молекулы при ее отклонении на R_i от равновесного положения, то

$$Q^1 = \exp(-\Phi_0/kT)\, v_f^n, \tag{5.13}$$

где

$$v_f = \int\limits_{\Delta} \exp(-\varphi(R)/kT)\, dR. \tag{5.14}$$

Здесь v_f — свободный объем; $\varphi(R)$ — увеличение энергии молекулы на расстоянии R_i от равновесного состояния.

Так как уравнение (5.14) эквивалентно таковому для модели Эйнштейна, по которой каждая молекула в кристаллической решетке свободно движется в объеме v_f поля постоянного потенциала Φ_0,

то v_f называют свободным объемом [13]. Подробное рассмотрение состояния теории свободного объема дано в работе [14].

При численных расчетах конфигурационного интеграла разделяющую поверхность помещают между первым слоем и паром и, если положить плотность пара крайне малой, тогда для однокомпонентной системы эта разделяющая поверхность будет эквимолекулярной, что дает возможность использовать (5.3) для расчета ПН. Для растворов лишь первый слой решетки имеет состав, отличный от объема, что в случае полимеров является сомнительным [11]

В дырочной теории объем ячейки выбирается так, чтобы при любых плотностях вероятностью множественного заселения ячейки можно было пренебречь. Так как в этой теории число ячеек принимается большим числа молекул, то фазу можно рассматривать так, как если бы она состояла из молекул и дырок, поэтому такую решеточную модель и называют дырочной. В дырочной теории применяется нулевой потенциал Φ_0 решетки, как и в теории свободного объема, однако здесь увеличение энергии молекулы φ (R_i) зависит не только от R_i, но и от числа соседних молекул и их расположения вокруг данной молекулы. Если доля ближайших незаполненных ячеек ω, то

$$v_f^{\omega} = \int\limits_{A} \exp\left(-\bar{\varphi}(R,\ \omega)/kT\right) 4\pi R^2 dR \qquad (5.15)$$

и

$$Q = \exp\left(-\Phi_0/kT\right) \sum_{x} \exp\left(c\chi\Phi_a/2kT\right) \prod_{i=1}^{n} v_f(\omega_i). \qquad (5.16)$$

Здесь q — объем ячейки в решетке; χ — параметр взаимодействия; ω — доля соседних не занятых ячеек; l — число ячеек для модели, где $l > n$; Φ_a — потенциал парных взаимодействий; Q — конфигурационный интеграл в модели решетки.

Величина v_f (ω) представляет собой обобщенный свободный объем: если все соседние ячейки заняты ($\omega = 0$), то v_f (ω) становится равным «сглаженному» [11] свободному объему v_f из уравнения (5.14), если же соседние ячейки пусты ($\omega = 1$), то v_f (ω) равно объему ячейки q. Из приведенных соотношений следует предельный вид конфигурационного интеграла для больших

$$Q = v_f^n \exp\left(-nl\Phi_a/2kT\right) \qquad (5.17)$$

и малых плотностей

$$Q = q^n l!/(n!\,(l-n)!) \approx \exp n\,(V/n)^n. \qquad (5.18)$$

Теория дырок, как видно из уравнений (5.17) и (5.18), обладает тем преимуществом, что она допускает непрерывный переход от конденсированного состояния к газам без использования сомнительной концепции коллективной энтропии: множитель exp (n) получается как следствие теории, а не вводится принудительно (см. уравнение (5.12)). Приведенные нами определения и выкладки необходимы потому, что в дальнейшем при рассмотрении конкретных работ мы будем на них ссылаться.

5.3. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКИХ ПОЛИМЕРОВ

Состояние работ в области изучения поверхностного натяжения жидких полимеров отражает общее положение дел в области полимеров.

При рассмотрении статистики полимерной цепи принимается, что она в решетке занимает n мест (реальная цепь заменяется набором сегментов, причем размер ячейки зависит от того, какой физический смысл приписывается сегменту). Чаще всего сегмент выбирается так, что его размер равен длине элементарного звена или диаметру цепи (модель ожерелья) [15—17], однако выбор может быть сделан и так, чтобы сегмент был самостоятельной кинетической единицей, т. е. обладал тремя степенями свободы [18]. В этом случае учитывается «гибкость» цепи: для совершенно жесткой цепи сегмент имеет длину молекулы, и чем цепь гибче, тем короче сегмент. До сих пор встречаются самые различные типы сегментов, выбор которых определяется автором (см., например, [19, 20]).

Большинство работ посвящено предсказанию температурной зависимости поверхностного натяжения жидких полимеров на основе вывода закона соответственных состояний и зависимости ПН от молекулярной массы.

Как известно, закон соответственных состояний следует из универсальности потенциала парного взаимодействия

$$\Phi_a = \varepsilon\,(a/D), \qquad (5.19)$$

где константы ε и D характеризуют тип молекул. Для полимерных жидкостей применялись различные виды уравнения (5.19), которые обобщенно можно записать, как в [21]:

$$\Phi_a = \varepsilon\,[(D/a)^m - (D/a)^n]. \qquad (5.20)$$

Рое [18], например, получил приведенное значение поверхностного натяжения, используя дырочную теорию. Для этого он применил метод Пригожина [23], по которому сегмент движется в прямоугольной потенциальной яме (вместо v_f в уравнении (5.14)), и потенциал Ленарда — Джонса (в уравнении (5.20) $m = 6$, $n = 12$). Размер ячейки выбран так, чтобы в ней помещался ровно один сегмент, обладающий тремя степенями свободы. Для гексагональной упаковки с координационным числом 12 выражение суммы в уравнении (5.16) по такой модели принимает вид

$$v_f = [b\,(a - d)]^{3c}, \qquad (5.21)$$

где b — константа, отражающая геометрическую форму ячейки; d — линейный размер сегмента; $3c$ — число степеней свободы сегмента.

Так как автор принимает площадь поверхности за внешний параметр (в предположении, что только первый слой решетки упакован иначе, чем остальные), то он рассчитывает лишь ту часть статисти-

ческой суммы, которая связана с наличием поверхности. При этом учитывается четыре фактора: комбинаторный эффект смешения сегментов и дырок в поверхностном слое; поправка в этот фактор из-за наличия поверхностных сегментов, окруженных только дырками; изменение свободного объема (см. уравнение (5.21)) из-за наличия дырок и увеличение энергии решетки из-за уменьшения межсегментного взаимодействия на поверхности. Учет этих факторов дает такую статистическую сумму:

$$Z^1 = l^1!/(n!\,(n-l)!)\left(\prod_{n=l}\left(\frac{g_l^1}{g}\,\frac{v_f^1}{v_f}\exp\left(-l_l^1/kT\right)\right)\right)^{n_l'} \times$$
$$\times\left((g_0^1/g)\,(v_{f_0}^1/v_f)\right), \qquad (5.22)$$

где выражение перед скобкой определяет первый фактор (см. уравнение (5.18)), а g_l^1/g — второй; $v_{f_0}^1/v_f$ — третий и l_l^1 — четвертый фактор. Соотношение (5.22) сразу приводит к

$$F^\gamma = -kT\ln Z^1 \qquad (5.23)$$

или

$$\gamma = \frac{dF^\gamma}{dA} = -kT\left(\frac{\partial \ln Z^1}{\partial A}\right)_{T,V,\omega,l}, \qquad (5.24)$$

где

$$A = n^1\cdot 3^{0,5}\cdot a^2/_2. \qquad (5.25)$$

Если воспользоваться такими приведенными переменными

$$\tilde\gamma = \gamma d^2/qZ\Phi_a,\quad \tilde T = T/qZ\Phi_a,\quad \tilde V = V/d^3, \qquad (5.26)$$

тогда следующее уравнение будет отражать закон соответственных состояний:

$$\gamma = (2^{2/3}/3^{1/3})(\tilde T/\tilde V^{2/3})\left((1-\omega)\ln(1-\omega)+\omega\ln\omega-\right.$$
$$-\omega\ln\left((g_0^1/g)(v_{f_0}^1/v_f)\right)-(1-\omega)\chi\sum_{n=0}^{l}(1-\omega)^{l-n}\omega^n\times$$
$$\times(l/n)\left((g_l^1/g)(v_{f_l}^1/v_f)\right)+\left((m+l(1-\omega)\omega)/(2qz\tilde T)\right)\times$$
$$\times(B\tilde V^{-2}-A\tilde V^{-4}). \qquad (5.27)$$

Паттерсон с сотр. [21, 24] сравнил приведенные значения поверхностного натяжения, полученные из экспериментальных данных, с величинами, полученными из решеточных моделей с различным видом потенциала парного взаимодействия. Как оказалось, удовлетворительное согласие наблюдается для всех использованных моделей, причем наилучшее получено для модели Флори ($m = 3$, $n = \infty$). Так как для каждой модели использован не только разный потенциал парного взаимодействия, но различная длина сегмента, то по полученным результатам нельзя судить об адекватности моделей. Отсюда мы можем сделать также предположение о том, что выбор аддитив-

ных величин для связи между поверхностным натяжением и удельным объемом системы произволен, т. е. далек от теоретического обоснования. Например, можно записать такое соотношение между приведенными величинами поверхностного натяжения и объема [21]:

$$\tilde{\gamma} = A/\tilde{V}^B, \tag{5.28}$$

где A, B — константы.

При этом численные значения констант зависят от выбранной модели потенциала парного взаимодействия. Отметим, что значение константы B для разных моделей колеблется в пределах 3,3 ÷ 5,6 в отличие от эмпирически установленной величины, равной 4 [21]. Из этого вытекает, что примененные статистические модели не противоречат экспериментальным данным, но едва ли отражают реальную картину на молекулярном уровне. Об этом же говорят заниженные по сравнению с экспериментальными значения поверхностной энергии и энтропии по всем моделям

Рассмотрим такую специфическую особенность макромолекулы, как зависимость ее свойства от длины цепи [22]. По существу с ростом длины цепи должен несколько меняться потенциал парного взаимодействия, а также свободный объем системы. Однако в связи с тем что экспериментальная зависимость свойство — длина цепи во многих случаях имеет гиперболический характер (т. е. существует обратная пропорциональность), в работах [25, 26] принята модель, по которой упомянутая зависимость определяется изменением вклада конечных групп в свободный объем v_f^k. Так как его можно выразить соотношением [27, 28] через плотность ρ и число Авогадро n_0

$$v_f = \frac{2v_f^k \rho n_0}{\overline{M}_n}, \tag{5.29}$$

то зависимость свойство — длина цепи определяется как

$$X = X_\infty - \frac{K_X}{\overline{M}_n}, \tag{5.30}$$

где X_∞ — свойство для бесконечной длины цепи.

Джейнс и Легранд [25] предположили, что аналогичная зависимость для поверхностных свойств справедлива в том случае, если в уравнении (5.30) независимая переменная будет входить в степени $^2/_3$, как это имеет место в решеточных моделях жидкостей [22, 29]. Тогда

$$\gamma = \gamma_\infty - K/\overline{M}_n^{2/3}. \tag{5.31}$$

Эксперимент показывает, что для многих полимеров в определенной области молекулярных масс это соотношение соблюдается. Однако при тщательном рассмотрении этой зависимости во всем диапазоне молекулярных масс оказалось [30, 31], что существует область, где зависимость $\gamma = F(\overline{M}_n)$ немонотонна (рис. 5.3). Этот вывод нами сделан после измерения поверхностного натяжения узких фракций полиэтиленгликоля и полиэтиленгликольадипината.

Из рис. 5.3 хорошо видно, что на зависимости поверхностное натяжение — lg M имеется минимум, который не связан с уменьшением концентрации концевых групп, так как эффект концевых групп проявляется при более низких значениях молекулярной массы (см. рис. 5.3, точка A) и исчезает при блокировке конечных групп хлором. Мы упомянутый минимум трактуем с точки зрения изменения ближнего порядка в макромолекуле, которое предшествует, очевидно, складыванию цепей [32]. Поэтому уравнение (5.31) мы склонны считать чисто эмпирическим, а вопрос о форме зависимости — открытым.

5.4. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Переходя теперь к растворам полимеров, мы можем понять, почему в решеточных моделях растворов можно выбрать объем ячейки так, чтобы в нем помещалась ровно одна молекула растворителя A. Если молекула принимается стержнеобразной, тогда для соседей данной молекулы полимера (r — мера) в решетке с координационным числом имеет место очевидное равенство

$$cr = cq + 2(r - 1). \qquad (5.32)$$

Примеияя линейную аппроксимацию Оно [33] для свободного объема

$$\ln v_f^{\omega} = \ln v_f^0 + \ln (v_f^1/v_f^0), \qquad (5.33)$$

(1 — ячейка занята; 0 — свободна),
записываем уравнение (5.12) в виде

$$Q_{n_A n_B} = v_{fA}^{n_A} v_{fB}^{rn_B} \exp[(-1/2kT) \times$$
$$\times (n_A c\Phi_{AA} + n_B cq\Phi_{BB})] \sum_{\chi} g(n_A, n_B, \chi) \exp(\chi c\Phi kT), \qquad (5.34)$$

(где A — растворитель; B — полимер), в которое входят три потенциала парного взаимодействия: Φ_{AA}, Φ_{BB} и

$$\Phi = \Phi_{AB} - (\Phi_{AA} - \Phi_{BB})/2. \qquad (5.35)$$

Обычно рассматривают лишь ориентации макромолекул, параллельные плоской разделяющей поверхности. В этом случае [11]

$$\sum_{\chi} g(n_A, n_B, \chi) = \frac{(l_c)^{n_B}(n_A + 2n_B)!}{(n_A + 2n_B)^{(r-1)n_B} n_A! n_B!} \cdot \frac{1}{2^{n_B}}, \qquad (5.36)$$

где g (n_B, n_B χ) — комбинаторный фактор в конфигурационном интеграле, а свободную энергию для однородной объемной фазы и для всей системы можно записать в виде

$$F^V = \frac{c}{2}(n_A^V \Phi_{AA} + n_B^V q\Phi_{BB}) - n_A^V kT \ln(\Lambda_A \eta_A v_{fA}) -$$

$$-n_B^V kT(\Lambda_B \eta_B^r v_{fB}^r) - n_B^V kT \ln\left(\frac{lc}{2}\right) + (r-1) n_B^V kT +$$

$$+ n_A^V kT \ln \frac{n_A}{n_A^V + r n_B^V} + n_B^V kT \ln \frac{n_B^V}{n_A^V + r n_B^V} \qquad (5.37)$$

и

$$F = \frac{c}{2}(n_A \Phi_{AA} + n_B q \Phi_{BB}) - \frac{A \nu mc}{2}\left(\frac{n_A^1}{n_A^1 + r n_B^1}\Phi_{AA} +\right.$$

$$\left. + \frac{r n_B^1}{n_A^1 + r n_B^1}\Phi_{BB}\right) - n_A kT \ln(\Lambda_A \eta_A v_{fA}) - n_B kT \ln(\Lambda_B \eta_B^r v_{fB}^r) -$$

$$- A\nu \frac{n_A^1}{n_A^1 + r n_B^1} kT \ln\left(\frac{v_{fA}^1}{v_{fB}}\right) - A\nu\left[\frac{n_A^1}{n_A^1 + r n_B^1} kT \ln\left(\frac{v_{fB}^1}{v_{fB}}\right) -\right.$$

$$- n_B kT \ln\left(\frac{l_c}{2}\right)\sum_i\left(\frac{r-1}{r} kT \ln \frac{r n_B^i}{n_A^i + r n_B^i} + \frac{n_A^i}{n_A^i + r n_B^i} \times\right.$$

$$\left.\left. \times kT \ln \frac{n_A^i}{n_A^i + r n_B^i} + \frac{1}{r}\cdot\frac{r n_B^i}{n_A^i + n_B^i} kT \ln \frac{r n_B^i}{n_A^i + r n_B^i}\cdot\frac{1}{r}\right)\right]. \qquad (5.38)$$

Далее, используя обычное соотношение

$$\frac{1}{n}\left(\frac{dF^V}{dN}\right)_{n,V,T} = \mu_A - \frac{1}{r}\mu_B, \qquad (5.39)$$

а также применяя обозначения

$$\varphi_A^i = \frac{n_A^i}{n_A^i + r n_B^i}; \quad \varphi_B^i = \frac{n_B^i}{n_B^i + r n_B^i} \qquad (5.40)$$

и условия минимизации уравнения (5.37) при данных n_A и n_B, получаем окончательно

$$\gamma = \gamma_A + \nu kT \ln \frac{\varphi_A^1}{\varphi_A} + \nu kT \frac{r}{r-1}(\varphi_B^1 - \varphi_n) =$$

$$= \gamma_B + \frac{\nu kT}{r} \ln \frac{\varphi_B^1}{\varphi_B} + \nu kT \frac{r-1}{r}(\varphi_B^1 - \varphi_B), \qquad (5.41)$$

$$\gamma_A = -\frac{\nu mc}{2}\Phi_{AA} - \nu kT \ln \frac{v_{fA}^1}{v_{fA}}, \quad \gamma_B = -\frac{\nu mc}{2}\Phi_{BB} - \nu kT \ln \frac{\nu_{fB}^1}{\nu_{fB}}.$$

Здесь ν — плотность ячеек в монослое, m — константа, характеризующая число смежных ячеек в соседнем монослое.

Выражения (5.41) были впервые получены Пригожиным и Марешалем [34], однако иным путем. Для этого они использовали выражение для химического потенциала, вытекающее из уравнения (5.5) [9], с учетом того, что решетка несжимаема

$$\mu^\gamma = \mu_0 + RT \ln \varphi_{A,B} - (\gamma - \gamma_{A,B})\frac{N}{\nu}. \qquad (5.42)$$

Далее, считая, что лишь первый слой имеет состав, отличный от объемных слоев, были найдены F^1 и F^V по уравнению (5.9) Из этих выражений путем дифференцирования по n_A и n_B определяются объемные и поверхностные химические потенциалы для каждого компонента растворов. Наконец, из условия равенства химических потенциалов в равновесии и равенства стандартных частей химических потенциалов в объеме и поверхностном слое (здесь используется метод слоя конечной толщины — монослойный поверхностный слой) находят поверхностное натяжение раствора.

Метод Оно и Кондо имеет то преимущество перед методом Пригожина — Марешаля, что в первом нет необходимости делать предположение о том, что лишь первый слой имеет состав, отличный от объемного раствора: такой вывод вытекает из условия минимизации свободной энергии по n_A и n_B, т. е. метод Оно — Кондо самосогласован с адсорбционным уравнением Гиббса Напомним, что эта самосогласованность имеет место лишь для ориентации молекул, параллельных разделяющей поверхности.

Для практического использования соотношений (5.42) необходимо сначала представить вид функции $\varphi^1_{A,B} = F(\varphi_{A,B})$, затем использовать численные величины, характеризующие тип решетки и уточнить коэффициенты в соответствии с экспериментальными данными. Но если r велико, тогда можно принять, что

$$(\varphi_B)^{1/2} \approx (\varphi^1_B)^{1/2}, \tag{5.43}$$

и уравнение (5.40) упрощается:

$$\gamma - \gamma_A = -(\gamma_A - \gamma_B) + \nu kT \frac{r-1}{r} [1 - \exp(-(\gamma_A - \gamma_B)/\nu kT/]\, \varphi_A. \tag{5.44}$$

Согласие уравнений (5.40) и (5.43) с экспериментом удовлетворительное [35], однако Оно и Кондо считают, что они имеют лишь качественный характер.

Уравнение (5.40) получено с применением расчета числа конфигураций по методу Флори — Хаггинса (см. уравнение (5.35)). В работе [36] был применен метод Гуггенгейма, учитывающий неравноценность различных участков решетки в смысле возможности помещения в них макромолекул. Для случая раствора r-мера (сорт A) в q-мере (сорт B) получается

$$g(n_A,\ n_B) = \frac{(l+c)^{qn_A + rn_B}\,(lc-1)^{(q-2)n_A + (r-2)n_B}}{2^{qn_A + rn_B}\,(r-1)^{(r-1)n_B}\,(q-1)^{(q-1)n_A}} \times$$

$$\times \prod \frac{\nu^l!}{n^l_A!\, n^l_B!\, n^l_\nu!} \left[\frac{(lc\nu^l/[2(q-1)] - n_{A^l}}{[lc\nu^l/2(q-1)]!} \right] \left[\frac{(lc\nu^l/2(r-1) - n^l_B)!}{(lc\nu^l/2(r-1))!} \right], \tag{5.45}$$

где n — вакантные ячейки, количество которых меньше q, так как $r > q$. Уже известный нам метод Пригожина — Марешаля приводит

к такому уравнению

$$\gamma = \gamma_A + \nu kT \left\{ \left[(1/q) \ln (\varphi^1_A/\varphi_A) + \left(\frac{q-1}{q}\right) \ln (lc - 2\varphi^1_A (q-1)/q) \times \right.\right.$$

$$\left.\times [lc - 2\varphi_A (q-1)/q] \right\} = \gamma_B + \nu kT \{[(1/r) \ln \varphi^1_B/\varphi_B +$$

$$+ (r-1)/r \ln (lc - 2\varphi^1_B (r-1)/r)/[lc - 2\varphi_B (r-1)/r]\}, \quad (5.46)$$

а по модели Флори — Хаггинса те же авторы для раствора r-мера в q-мере получили

$$\gamma = \gamma_A + (\nu kT/q) \ln (\varphi^1_A/\varphi_A) + \nu kT [(r-q)/rq] (\varphi^1_B - \varphi_B) =$$

$$= \gamma_B + \nu kT \{[(1/r) \ln (\varphi^1_B/\varphi_B) + 2 [(r-q)/rq] (\varphi^1_B - \varphi_B)]. \quad (5.47)$$

Нетрудно видеть, что при малых значениях φ_B (5.46) сводится к уравнению (5.47) с небольшим отличием в множителе, стоящем перед разностью ($\varphi^1_B - \varphi_B$) (φ — объемная доля компонента).

Соотношения (5.46) и (5.47) проверены авторами для бинарных растворов нормальных алканов $C_6 - C_{10}$ [37]. Согласие вполне удовлетворительное, хотя, конечно, оно получено для слишком частного случая ($A = B$). Интересно отметить, что при малом содержании r-мера в q-мере уравнения (5.46) и (5.47) дают обратно пропорциональную зависимость поверхностного натяжения от длины цепочки r-мера, т. е. показатель степени для уравнения (5.31) равен единице.

Гейнс [35] упростил уравнение (5.40), введя предположение, что для взаимодействующих компонентов поверхностный слой ведет себя как идеальный, т. е. исходя из уравнения (5.41).

$$\mu_A = (\mu_A)_0 + RT\left(\ln \varphi_A + \frac{r-1}{r} \varphi_B\right) + \beta N (\varphi_B)^2,$$

$$\mu_B = (\mu_B)_0 + RT (\ln \varphi_B - (r-1) \varphi_A) + r\beta N (\varphi_A)^2; \quad (5.48)$$

$$\mu^1_A = (\mu^1_A)_0 + RT\left(\ln \varphi^1_A + \frac{r-1}{r} \varphi^1_B\right) - \frac{(\gamma - \gamma_A) N}{\nu},$$

$$\mu^1_B = (\mu^1_B)_0 + RT (\ln \varphi^1_B - (r-1) \varphi^1_A) - \frac{r(\gamma - \gamma_B)}{\nu} N, \quad (5.48a)$$

где β — параметр взаимодействия. С использованием метода Пригожина — Марешаля получается тогда

$$\gamma = \gamma_A + \nu kT \left[\ln \frac{\varphi^1_A}{\varphi_A} + \frac{r-1}{r} (\varphi^1_B - \varphi_B)\right] - \nu\beta (\varphi_B)^2 =$$

$$= \gamma_B + \nu kT \left[\ln \frac{\varphi^1_B}{\varphi_B} + (r-1) (\varphi^1_B - \varphi_B) \right] - \nu\beta (\varphi_B)^2. \quad (5.49)$$

Эта система намного упрощает процедуру ее практического использования, так как, во-первых, из уравнения (5.49) следует, что

$$\frac{\varphi^\gamma_A}{\varphi_A} = \left(\frac{\varphi^\gamma_B}{\varphi_B}\right)^{1/2} \exp [(\gamma_B - \gamma_A) a + \beta (1 - 2\varphi_A)]/kT, \quad (5.50)$$

и, во-вторых, при $\varphi_{A,B} = 0,5$ уравнение (5.50) преобразуется в

$$\frac{\varphi_A^\gamma}{(\varphi_B^\gamma)^{1/2}} = 0,5\,\frac{r-1}{r}\exp[(\gamma_B - \gamma_A)\,a/kT], \qquad (5.51)$$

откуда при выбранном значении a находятся φ_A^γ и параметр β. В уравнениях (5.49) и (5.50) автор обнаружил противоречия, относящиеся к пригодности их в предельных случаях. Так, при $r \to \infty$ эти уравнения преобразовываются в

$$\gamma = \gamma_B + \frac{kT}{a}\Phi_A[1 - \exp(\gamma_B - \gamma_A)\,a + \beta(1 - 2\varphi_A)]\,kT] - \frac{\beta}{a}\varphi_A^2. \qquad (5.52)$$

Чтобы получить $\gamma = \gamma_A$ при $\varphi_A \gg 1$, необходимо предположить, что обязательно имеет место равенство

$$\beta = (\gamma_B - \gamma_A)\,a. \qquad (5.53)$$

Но так как условие (5.53) слишком частный случай, то, например, при $(\gamma_B - \gamma_A)\,a - \beta \gg 0$ получаются отрицательные значения поверхностного натяжения бесконечно разбавленного раствора.

Тем не менее эти уравнения, как оказалось, также вполне удовлетворительно согласуются с экспериментом. Учитывая весьма высокие рассчитанные значения параметра взаимодействия β, нельзя назвать реальной модель, в которой монослой рассматривается как идеальный раствор. Надо отдать справедливость автору, который сам высказал удивление согласованностью экспериментальных результатов с такой грубой моделью.

Как нам кажется, упомянутое согласие связано с наличием двух «подгоночных» коэффициентов в уравнениях (5.49) и (5.50), что в сочетании с монотонностью исследуемой зависимости и приводит к вполне удовлетворительным результатам независимо от корректности модели, т. е. эти уравнения необходимо рассматривать как полуэмпирические.

Изложенные недостатки позволяют нам вернуться на термодинамический путь получения уравнения состояния с использованием введения вполне обоснованных постулатов.

В работах [38, 39] это было сделано для изотермы поверхностного натяжения бинарных растворов следующим образом.

Уравнение (5.5) в изотермических условиях для бинарной системы в сочетании с соотношением Дюгема

$$\sum_i N_i d\mu_i = 0 \qquad (5.54)$$

дает

$$(d\gamma/d\mu_1)_T = -\Gamma_1 + (N_1/N_2)\,\Gamma_2,$$
$$(d\gamma/d\mu_2)_T = -\Gamma_2 + (N_2/N_1)\,\Gamma_1, \qquad (5.55)$$

в котором для определенности принимаем $\gamma_1 > \gamma_2$. Введем основной постулат: поверхностное давление $\pi = \gamma - \gamma_2$ в разделяющей поверхности пропорционально числу «избыточных» молекул.

Этот постулат, естественно, отражает принцип аддитивности в термодинамике [40], и его обоснованность не вызывает сомнения. Постулат, однако, с учетом нашей нумерации справедлив для первого компонента, так как лишь в этом случае $d\gamma = d\pi$, а $\gamma = F(N_1)$ и $\mu_i = F(N_1)$ симбатны. Это позволяет нам записать

$$d\gamma/d\mu_1 = m\pi = m(\gamma - \gamma_2), \qquad (5.56)$$

где m — коэффициент пропорциональности, π — поверхностное давление, откуда обычным путем [38] получается изотерма поверхностного натяжения бинарного идеального раствора

$$\gamma = (\gamma_1 - \gamma_2) N_1^b + \gamma_2, \qquad (5.57)$$

где b — константа.

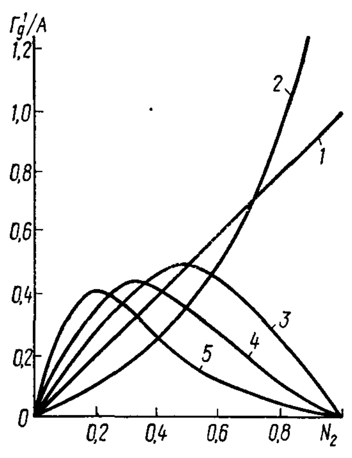
Эту изотерму можно легко преобразовать так, чтобы она стала пригодной для любого способа выражения концентрации C

$$\gamma = (\gamma_1 - \gamma_2)\left(1 + m\frac{C_2}{C_1}\right)^{-b} + \gamma_2. \qquad (5.58)$$

Константа m зависит от размерности концентрации, например, для концентрации, выраженной в объемных долях, она равна отношению мольных объемов компонентов. Отметим, что преимуществом уравнения (5.57) мы считаем то, что оно единственное правильно предсказывает вид функции $\Gamma_2^1 = f(N_2)$ для тензидов

$$\Gamma_2^1 = \frac{b(\gamma_1 - \gamma_2) N_2}{RT}(1 - N_2)^{b-1}. \qquad (5.59)$$

Эта функция имеет характерный вид (рис. 5.4) с максимумом в точке $N_2 = 1/b$ и перегибом в точке $N_2 = 2/b$. Нами проверено много бинарных систем как по собственным измерениям, так и по литературным данным [37] (рис. 5.5 — 5.8) и при этом обнаружено хорошее согласие с уравнением (5.57), в том числе и по



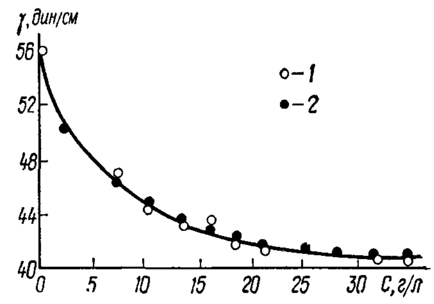
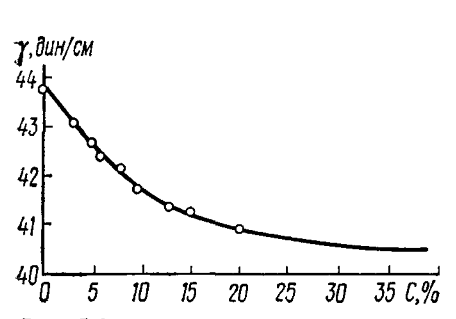


Рис. 5.4. Изотерма адсорбции по Гиббсу $A = b(\gamma_1 - \gamma_2)/RT$ при b равном 1 (*1*); 0,5 (*2*); 2 (*3*); 3 (*4*) и 5 (*5*).

Рис. 5.5. ПН в системе ПДА ($\bar{M}_n = 4800$) — формамид при 20° С:
1 — экспериментальные, *2* — расчетные данные.



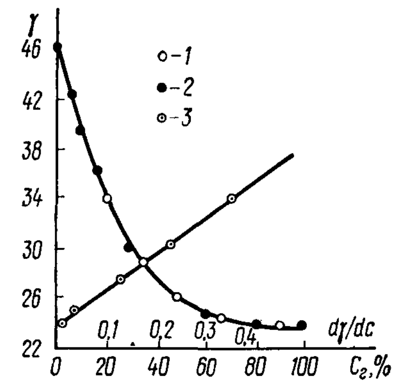


Рис. 5.6. ПН в системе полиуретан — диметилсульфоксид при 20° С.

Рис. 5.7. ПН в системе эпоксидная смола — ацетон:
1 — экспериментальные данные *2* — расчетные данные, *3* — величины $d\gamma/dc$

величине γ_2, которая проверяется для жидких компонентов непосредственным измерением. Кроме того, уравнение (5.58), как нам кажется, представляет удачную возможность оценить размер кинетически активной единицы полимерной цепи с тем, чтобы обоснованно выбирать размер ячейки в решеточных моделях для полимерных систем.

Уравнения (5.57) и (5.59) хорошо согласуются с некоторыми ранее известными эмпирическими соотношениями и прекрасно выдерживают предельные переходы. Так, при $N_1 \to 1$ уравнение (5.57) преобразовывается в

$$\gamma_1 - \gamma = [b/(\gamma_1 - \gamma_2)]\, N_2 = kN_2, \qquad (5.60)$$

(где k — предельная поверхностная активность тензида), которое известно еще из работ Траубе. Для разбавленных растворов, когда можно ограничиться квадратичным членом разложения по N_2 в уравнении (5.57), получается хорошее соответствие с соотношением Шишковского, причем взаимный пересчет констант производится по тождествам

$$A \equiv 1/(b - 1); \quad B \equiv \frac{(\gamma_1 - \gamma_2)\, b}{\gamma_1\,(b - 1)}, \qquad (5.61)$$

где A, B — константы уравнения Шишковского.

Наконец, уравнение Эберхарта [41]

$$\gamma = \frac{S\gamma_1 N_1 + \gamma_2 N_2}{SN_1 + N_2} \qquad (5.62)$$

можно представить как частный случай уравнения (5.58), так как

$$\frac{SN_1\gamma_1 + N_2\gamma_2}{SN_1 + N_2} = \left(\gamma_1 + \frac{N_2}{SN_1}\,\gamma_2\right) \Big/ \left(1 + \frac{N_2}{SN_1}\right) =$$

$$= (\gamma_1 - \gamma_2)\left(1 + \frac{N_2}{SN_1}\right)^{-1} + \gamma_2. \qquad (5.63)$$

Учет неидеальности системы производится нами с использованием коэффициентов активности ν_i, например

$$\mu_1 = (\mu_1)_0 + RT \ln N_1 + RT \ln \nu_1, \tag{5.64}$$

и тогда

$$\gamma = (\gamma_1 - \gamma_2)(\nu_1 N_1)^b + \gamma_2. \tag{5.65}$$

Если теперь использовать вириальное разложение для химического потенциала, широко применяемое в теориях жидких растворов полимеров Флори, т. е.

$$RT \ln \nu_i = BN_2^2, \tag{5.66}$$

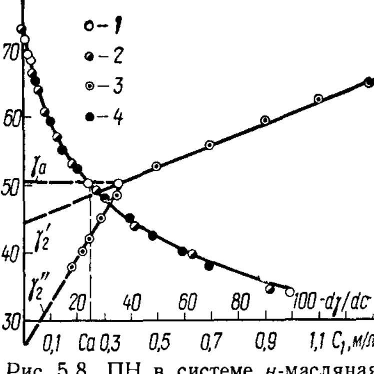


Рис. 5.8. ПН в системе *н*-масляная кислота — вода:

1 — данные Шишковского, *2* — данные Ребиндера, *3* — величины $d\gamma/dc$, *4* — расчетные данные.

тогда уравнение (5.65) запишется в виде

$$\ln \pi = \ln \pi_0 - b\left[\ln(1 - N_2) + \frac{BN_2^2}{RT}\right]. \tag{5.67}$$

Для разбавленных растворов мы можем воспользоваться разложением $\ln(1 - N_2)$ в уравнение (5.67) в ряд по степени N_2. Ограничиваясь квадратичным членом, мы получаем

$$\ln \frac{\pi}{\pi_0} = -bN_2 + \frac{bN_2^2}{2} + \frac{bBN_2^2}{RT} = -bN_2 + b\left(\frac{1}{2} + \frac{B}{RT}\right)N_2^2, \tag{5.68}$$

что весьма напоминает подход Флори — Хаггинса к полимерным растворам, если на основе какой-нибудь модели для полимерного раствора придать определенный физический смысл константе B.

Из изложенного видно, что теория поверхностного натяжения жидких полимеров и их растворов нуждается в серьезной доработке или даже переработке. Аналогичную картину в последнее время можно наблюдать вообще в теории жидкого состояния, так что на этом фоне трудности в теории жидкого состояния полимеров вполне объяснимы. В этой связи кажется перспективным подход, предлагаемый в наших работах и основанный на аддитивности вклада избыточной молекулы в поверхностное давление на разделяющей поверхности, хотя, конечно, он требует ломки устоявшихся взглядов в области теории поверхностного натяжения растворов, в том числе полимерных растворов: такой подход кладет конец гегемонии логарифмической зависимости от концентрации, берущей начало от уравнения Шишковского.

5.5. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКИХ ПОЛИМЕРОВ И РАСПЛАВОВ

Имеющиеся затруднения делают необходимым изложение эмпирических зависимостей, обнаруженных исследователями, так как они являются существенной опорой в поисках теоретических закономерностей.

Остановимся на соотношениях, связывающих поверхностное натяжение с некоторыми объемными характеристиками каждого полимера и параметром растворимости δ. При использовании уравнения Гильдебранта — Скотта [42].

$$\gamma = 0{,}075\delta^2 V^{1/3} \tag{5.69}$$

возникает проблема выбора размера сегмента, так как в уравнение (5.69) входит объем обычной молекулы, которая предполагается сферической. Как и в случае решеточных моделей, выбор элемента цепи произволен [43]. Так, Ли [15] получил хорошее соответствие с уравнением (5.69), когда за элемент цепи брал ее звено, а Шонхорн [16] получил неплохое соответствие по уравнению

$$\gamma = 0{,}168\delta^2 (V/n)^{1/3}, \tag{5.70}$$

где V — тоже объем повторяющегося звена, но n — число идентичных групп в повторяющемся звене. Понятно, что при этом в уравнениях меняются численные значения констант, а это мы уже заметили при рассмотрении решеточных моделей. Очевидно, с таким же успехом можно было бы брать объем всей макромолекулы, конечно, при относительно высоких значениях молекулярной массы, или еще что-нибудь: Ву [50], например, в качестве статистически взаимодействующего элемента цепи использовал среднеатомный объем

$$\gamma = 0{,}2289\delta (V/q)^{1/3}, \tag{5.71}$$

где V — объем элементарного звена, а q — число атомов в звене. Нам остается лишь недоумевать, как экспериментальные результаты подчиняются различным закономерностям, причем если в соотношении (5.69) скромно содержатся лишь две значащие цифры, то в соотношении (5.71) — четыре. Может быть, это объясняется тем, что авторы не оценили погрешность коэффициента корреляции. Существенным в этих отношениях является то, что авторы пытаются подчеркнуть возможность линейной связи между плотностью энергии когезии (ПЭК $= \delta^2/V$) и поверхностным натяжением [43].

Интересными являются и некоторые эмпирические соотношения, основанные на законе соответственных состояний. Общий подход к проблеме был развит в работе [44].

Как известно [44], идея принципа соответственных состояний заключается в том, что вещества сходного молекулярного строения, находящиеся при одинаковых температурах или объеме и давлении, обладают одинаковыми значениями других термодинамических величин (теплоемкость, объем, поверхностное натяжение и т. п.).

В качестве приведенной температуры $\bar{T}$ обычно принимают отношение $\bar{T} = T/T_к$, где T — температура эксперимента; $T_к$ — критическая температура данного вещества.

К сожалению, значения $T_к$ для полимеров экспериментально измерить невозможно ввиду их деструкции задолго до приближения к критическим условиям, поэтому оценить $T_к$ в принципе возможно только косвенными методами. В тех случаях, когда значения критических параметров неизвестны, для определения соответственного состояния достаточно выбрать минимальное количество молекулярных параметров, характеризующих индивидуальные особенности данного вещества, и подставить их в формулу для коэффициента приведения. Таким образом, задача построения зависимости приведенного поверхностного натяжения расплавов полимеров от температуры $\tilde{\gamma}(T) = \gamma(T)/\gamma_n$ может быть сведена к эмпирическому нахождению коэффициента приведения γ_n [44].

Для выбора молекулярных параметров, определяющих γ_n, будем исходить из следующих представлений.

1. Колебания изолированной полимерной цепочки могут быть подразделены на внутреннюю (внутримолекулярную) и внешнюю (межмолекулярную) ветви [23]. Предполагается, что частота внутримолекулярных колебаний пропорциональна массе m колебательных элементов, входящих в состав повторяющегося звена цепи.

2. Число n колебательных элементов повторяющегося звена равно числу составляющих структурных «бусинок» типа групп —CH_3, —CH_2—, —O— и др. Тогда масса одной бусинки $m = M/n$, где M — масса повторяющегося звена цепи.

3. Межмолекулярные колебания характеризуются числом внешних степеней свободы (межмолекулярных контактов) повторяющегося звена цепи. Предполагая, что на каждую бусинку приходится одна внешняя степень свободы, получаем, что общее число внешних степеней свободы повторяющегося звена совпадает с количеством входящих в его состав бусинок.

4. Число внешних степеней свободы зависит от «степени свернутости» конформации мономерного звена цепи, которая характеризуется величиной $X_к = (K/K_0)^{1/3}$, где K и K_0 — константы из уравнения Куна — Марка для характеристической вязкости в идеальном растворителе для данного полимера и полиэтилена.

5. Для полимеров с дисперсионными силами взаимодействия межмолекулярная энергия зависит только от объема [45]. Предполагается, что энергия межмолекулярного взаимодействия в таких полимерах пропорциональна $\rho^{1/12}$ и $v^{-1/2}$ (ρ и v — плотность и удельный объем полимера в аморфном состоянии).

Исходя из общих представлений о влиянии молекулярного строения на поверхностное натяжение и используя перечисленные выше допущения, предложено следующее выражение для коэффициента приведения

$$\gamma_n = mv^{-1/2}(K/K_0)^{1/3}, \tag{5.72}$$

откуда

$$\tilde{\gamma}(T) = \gamma(T)\, m^{-1} v^{1/2} (K_0/K)^{1/3}. \qquad (5.73)$$

Сравнение с экспериментальными данными удобно производить, приравнивая выражения (5.73) для двух различных полимеров

$$\gamma_0(T) = \gamma(T)\,(m_0/m)\,(v/v_0)^{1/2}\,(K_0/K)^{1/3}, \qquad (5.74)$$

где подстрочный индекс 0 относится к соответствующему параметру для полимера, выбранного в качестве «стандартного». Следовательно, если в качестве такого стандартного полимера выбрать линейный полиэтилен [44], то формула (5.74) должна описывать экспериментальные значения поверхностного натяжения расплава полиэтилена.

Для ряда полимеров в табл. 5.1 даны значения параметров, необходимых для расчета приведенного поверхностного натяжения по формуле (5.72). График температурной зависимости γ_0 показан на рис 5.9, из которого видно, что экспериментальные точки для различных полимеров хорошо укладываются на общую прямую, экстраполяция которой до 20 град дает значение γ_0 (20°) = 35,8/ дин/см. Температурная зависимость γ_0 описывается уравнением

$$\gamma_0(t) = 37{,}2 - 0{,}07t, \qquad (5.75)$$

где γ_0—поверхностное натяжение, дин/см; t—температура, °С. Полученные данные практически совпадают с соответствующими экспериментальными значениями для расплава полиэтилена, что свидетельствует о достаточной корректности исходных предпосылок, использованных нами при получении формул (5.72) — (5.74).

Выражение (5.74) может быть применено для расчета поверхностного натяжения расплавов различных полимеров по экспериментальным данным для полиэтилена. Значения γ (20°) для ряда линейных полимеров, находящихся в гипотетическом жидком состоянии при 20°, полученные экстраполяцией экспериментальных данных до 20° и рассчитанные по формуле (5.74), приведены в табл. 5.1. Как видно, расчетные и экспериментальные значения поверхностного натяжения хорошо согласуются.

В работе [16] на основании анализа зависимости поверхностного натяжения жидких углеводородов от межмолекулярных когезионных сил было получено соотношение

$$\gamma = 0{,}313\,(V/n'N_A)^{1/3}\,P_i, \qquad (5.76)$$

где V— мольный объем; n' —число одинаковых групп, входящих в состав повторяющегося звена цепи; N_A —число Авогадро; P_i — внутреннее давление полимера. Нами было обнаружено, что при расчете поверхностного натяжения по уравнению (5.76) с использованием экспериментальных значений P_i, близкие к экспериментальным результаты получаются только в том случае, когда n' выбирается равным числу бусинок n в соответствии с определением,

Таблица 5.1

СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И РАСЧЕТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Полимер	$K \cdot 10^6$	v_1, см³/г	P_i, кал/см³	n	Поверхностное натяжение, дин/см: экспериментальное значение	рассчитанное по уравнениям (5.74)	из парахора	(5.76)
Полиэтилен	2300	1,169	80	1	35,7	35,8	35,3	31,4
Полипропилен	1560	1,141	—	3	29,4	31,3	32,0	—
Полиизобутилен	1070	1,097	80	3,3	34,0	34,3	37,4	32,6
Поливинилацетат	930	0,836	—	5	36,5	38,2	38,8	—
Полистирол	900	0,925	110	6,5	32,4 39,0	33,7	43,1	41,3
Полиоксиэтилен	2200	0,876	120	3	42,8	42,5	44,7	43,0
Полиоксипропилен	1540	1,0	90	4	33,05 35,1	34,4	33,0	33,6
Полиокситетраметилен	2300	1,128	—	5	38,4 39,6	39,2	36,7	—
Полиоксибутилен	865	1,032	—	5	27,7	28,0	32,6	—
Полидиэтиленадипинат	1620	0,800	—	13	46,7	45,5	41,9	—

данным выше. Этот факт в известной степени подтверждает обоснованность физических представлений, положенных в основу определения n.

Статистический расчет поверхностного натяжения расплавов осуществлен Каммером [46] на основе дырочной теории Эйринга и концепции свободного объема, определяемого как $(V - V_S)/V_S$, где V и V_S — молярные объемы жидкости и твердого тела. Для расчета принимается, что каждая полимерная молекула состоит из r мономерных звеньев и что из N мономерных единиц во всей системе N'_0 находятся на поверхности раздела. Сегмент на поверхности имеет больший свободный объем и меньшую потенциальную энергию, чем сегмент в объеме системы.

Поверхностное натяжение γ находится дифференцированием свободной энергии $F = kT \ln f_N$, где f_N — функция распределения (статистическая сумма) по поверхности $\gamma = (\partial F/\partial S)_{T,V,N}$. Полученный автором окончательный результат имеет вид

$$\gamma = \frac{kT}{\alpha}\left(\frac{V_S}{V}\right)^2\left[\frac{U_0 - U_k}{2kT} - c\ln\frac{v_{f_0}}{v_{f_k}}\right], \qquad (5.77)$$

где U_0 и U_k — потенциальные энергии сегментов на поверхности и в объеме; V_{f_0} и V_{f_k} — соответственно их свободные объемы; c — число степеней свободы сегмента в полимерной молекуле; α —

степень заполнения поверхности, находимая из условия $S = N_0\alpha$, где N_0 — общее число мест на поверхности

Рассматривая далее молекулы на гексагональной решетке с координационным числом сегмента в объеме $z_k = 12$ и на поверхности $z_0 = 9$, среднее координационное число z' для одного сегмента полимерной молекулы, состоящей из r мономерных единиц, может быть выражено как

$$z' = \frac{zr - 2r + 2}{r} = (r - 2) + \frac{2}{r}. \qquad (5.78)$$

Далее, из V_S, N и расстояния между центрами ячеек выбранной решетки a может быть рассчитана средняя энергия взаимодействия двух сегментов с учетом их нахождения на поверхности или в объеме на основе применения потенциала Леннарда — Джонса и его характеристических параметров (ε — минимальной энергии и σ — расстояния, соответствующего нулевому потенциалу).

Данное выше уравнение преобразовано к форме, в которой вместо величины U используются координационные числа решетки и энергия взаимодействия.

В расчете автора представляет интерес нахождение величин v_{f_k} и v_{f_0} как

$$v_{f_k} = \frac{4}{3}\pi(a-\sigma)^3 \text{ и } v_{f_0} = \frac{1}{2}\left[\frac{4}{3}\pi(a-\sigma)^3 + \right.$$
$$\left. + \frac{4}{3}\pi(a-\sigma)^2 h\right]. \qquad (5.79)$$

Здесь h — высота ячейки над поверхностью, определяется как $h = a - \sigma \exp(-\Delta U/kT)$, где ΔU — разность энергий ячеек на поверхности и в объеме. В окончательном виде получается выражение

$$\gamma = 4{,}579k\left(\frac{N}{V_S}\right)^{2/3}\left(\frac{V_S}{V}\right)^2\left[0{,}7319\frac{\varepsilon}{k} - \frac{1}{5}\times\right.$$
$$\left.\times cT\ln\left\{\frac{1 - 0{,}459\,[1 + \exp(-7{,}319\varepsilon/kT)]}{0{,}082}\right\}\right], \qquad (5.80)$$

в котором V, V_S, C и ε/k для полимеров могут быть известны. Расчет по предложенному уравнению дал хорошее соответствие с экспериментом.

При рассмотрении плотности распределения сегментов в адсорбционном слое для межфазного слоя также существенным является распределение плотностей в межфазной области. Для этого случая Каммером [47] выведено нелинейное интегральное уравнение, основанное на применении механического определения поверхностного натяжения и решеточной модели в развитии Симхи. В основе лежит соотношение

$$\mu^S(\rho(x)) = \mu^k, \qquad (5.81)$$

где $\rho(x)$ — функция распределения плотностей, которое и используется для расчетов профиля плотности в межфазном слое. Оконча-

тельный результат, дающий выражение для плотности $\Theta(s)$ (где Θ — приведенная плотность; $\Theta = \tilde{V}^{-1}$, $\tilde{V} = V/V^*$), выглядит следующим образом:

$$\tilde{\mu}^k = 3\tilde{T}\frac{\Theta(s)^{1/_6}}{2^{1/_6} - \Theta(s)^{1/_3}} + \frac{\tilde{T}}{1 - 2^{-1/_6}\Theta(s)^{1/_6}} +$$

$$+ \frac{1}{2}\Theta^2(5A\Theta^2 - 3B)\,I(\Theta(s)), \qquad (5.82)$$

где $\tilde{T}$ — приведенная температура; A и B — константы; $I(\Theta(s)) = \frac{z_0 s}{z}$; $z_0(s)$ — координационное число в граничном слое; z — координационное число решетки.

Так как $\tilde{\mu}^k$ может быть достаточно просто определено, то уравнение позволяет провести вычисление распределения плотностей в межфазном слое. При трех температурах для полиэтилена были рассчитаны профили плотностей и установлено, что Θ в функции от S ($S \equiv x/2^{1/_6} l$) (где l — эффективная длина сегмента в решетке) быстро падает в области $S \approx 0$ до достижения плотности, отвечающей плотности поверхностного слоя.

Патерсон и Растоги [21] вместо приведенного поверхностного натяжения по Ван-дер-Ваальсу

$$\tilde{\gamma} = \frac{\gamma}{k^{1/_3}} P_c^{2/_3} T^{1/_3} \qquad (5.83)$$

использовали такое соотношение

$$\tilde{\gamma}\tilde{\beta}^{2/_3}\tilde{\alpha}^{-1/_3} = \gamma\beta^{2/_3}\alpha^{-1/_3}/k^{2/_3}, \qquad (5.84)$$

где β — изотермическая сжимаемость; α — коэффициент объемного расширения полимера. В координатах $\gamma\beta^{2/_3}\alpha^{-1/_3}/k^{2/_3}$ — αT авторы получили универсальную зависимость, которую использовали для проверки статистических моделей. Несмотря на эмпиричность подобного подхода для рассмотренных авторами полимеров, зависимость носит универсальный характер (рис. 5.9).

Остановимся также на зависимостях, связывающих непосредственно поверхностное натяжение и плотность системы. Наибольшее распространение из предложенных подобных зависимостей [18, 21, 48] получил парахор [49—52]

$$P = \frac{M\gamma^{1/_4}}{\rho}. \qquad (5.85)$$

Парахор рассчитывают по инкрементам отдельных атомов и некоторых структурных особенностей органических соединений. Удобством уравнения (5.85) следует считать то, что в него молекулярная масса входит в виде отношения P/M. Поэтому отпадает проблема выбора повторяющегося элемента цепи: можно выбрать всю цепь и тогда рассчитать парахор цепи, а можно выбрать парахор

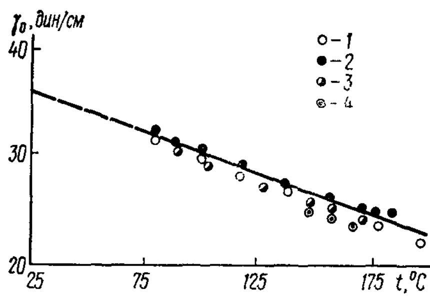


Рис. 5.9. Приведенные значения ПН по уравнению (5.75) некоторых жидких полимеров:

1 — поливинилацетат, 2 — полиизобутилен, 3 — полиоксиэтилен, 4 — полипропилен

элементарного звена, так как упомянутые величины имеют один и тот же множитель — степень полимеризации.

В последнее время предприняты попытки использовать аддитивность парахоров для описания поверхностного натяжения сополимеров [51] и даже растворов полимеров [53] Несмотря на то что во многих случаях согласие вычисленных по парахору и найденных из эксперимента величин ПН удовлетворительное, нельзя забывать об эмпиричности метода. Так, для таких полимеров, как полиизобутилен, полиэтиленоксид, полиэтиленгликольадипинат, отклонение превышает 10% [54]. Кроме того, как выяснено [31], парахор пригоден не во всем диапазоне молекулярных масс одного и того же полимера. Конечно, можно пойти по пути бесконечного учета структурных особенностей полимеров, но тогда такой подход едва ли будет универсальным.

Рассмотрение поверхностного натяжения жидких полимеров (расплавов) представляет, однако, самостоятельный интерес и для оценки структурных особенностей полимеров [55—57].

Так, было исследовано поверхностное натяжение γ при 80 град узких фракций полиоксиэтилена (ПОЭ) со среднечисленными молекулярными массами 400, 830, 1000, 2000 и 6000.

Полученные результаты приведены на рис. 5.10, из которого видно, что в отличие от постулируемого [1] монотонного повышения с ростом молекулярной массы полимера экспериментальная кривая проходит через широкий минимум вблизи $\overline{M}_n = 3000$, после которого проявляет тенденцию к дальнейшему возрастанию. Сходные результаты были получены также при исследовании олигомеров диэтиленгликольадипината (ОДА).

Обнаруженная аномалия свидетельствует о резком понижении плотности упаковки макромолекул в поверхностном слое при достижении некоторой характерной для данного полимера области молекулярных масс, после которой плотность упаковки снова начинает возрастать. Легко видеть, что это явление не может быть удовлетворительно объяснено межмолекулярными эффектами типа агрегации соседних молекул, поскольку в этом случае следовало бы ожидать монотонного повышения поверхностного натяжения (т. е. плотности упаковки макромолекул) с увеличением длины цепи. Более реальным является, по нашему мнению, предположение о внутримолекулярном конформационном эффекте, связанном с переходом макромолекул из вытянутой в складчатую конформацию. Тогда аномально низкие значения плотности молекулярной упаков-

ки можно объяснить появлением в системе большого числа перегибов цепей (петель), играющих роль локальных дефектов упаковки. Повышение плотности упаковки при дальнейшем увеличении молекулярной массы, очевидно, свидетельствует о возрастании размеров областей ближнего порядка в складчатых образованиях. Эти представления хорошо согласуются с данными работы [58], согласно которым складывание макромолекул полиоксиэтилена при кристаллизации из расплава также происходит в области молекулярных масс 2000—4000.

Для получения дополнительной информации о природе этого перехода была исследована температурная зависимость γ фракций олиготетраметиленгликоля (ТМГ) в области M_c [56].

Температурная зависимость величины γ для образцов ТМГ с $\overline{M}_v = 500$ и 2200 является линейной, как и для большинства других полимеров. Значения температурных коэффициентов $d\gamma/dT$, рассчитанные по наклону указанных прямых, для обоих образцов оказались равными $-8{,}1 \cdot 10^{-2}$ дин/(см · град). Для образца ТМГ с $\overline{M}_v = 930$ в диапазоне температур 60—90° С значения γ в пределах экспериментальной погрешности совпадали со значениями γ для окситетраметиленгликоля с $\overline{M}_v = 500$, однако при понижении температуры наблюдаются систематические отклонения от линейной зависимости в сторону увеличения γ. Для фракций ТМГ с $\overline{M}_v = 1070$ значения γ во всем температурном интервале измерений примерно на 1,5—2 дин/см ниже, чем у остальных образцов. Кроме того, для этого образца зависимость γ от температуры является почти экспоненциальной в области 30—70° С, и лишь при более высоких температурах она становится линейной.

Представляется возможным объяснить полученные экспериментальные результаты следующим образом. Как видно из модельных представлений [55—57], минимальные значения γ для образца ТМГ с $\overline{M}_v = 1070$ свидетельствуют о наибольшей рыхлости молекулярной упаковки в этом образце, конформация макромолекул которого, по-видимому, является промежуточной между полностью вытянутой (для фракции ТМГ с $\overline{M}_v = 500$) и полностью сложенной (для фракции ТМГ с $\overline{M}_v = 2200$) конформациями. Очевидно, линейная температурная зависимость величин γ для образцов олиготетраметиленгликоля с $\overline{M}_v = 500$ и 2200 свидетельствует о соответствующем изменении плотности упаковки без нарушения взаимного расположения соседних сегментов, в то время как экспоненциальное возрастание значений γ при понижении температуры для фракции ТМГ с $\overline{M}_v = 1070$ (а также

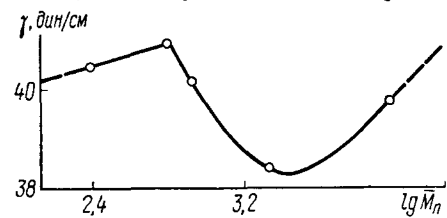


Рис. 5.10. Зависимость поверхностного натяжеиия при 86° С от молекулярной массы полиэтиленоксида.

аналогичная тенденция для образца с $\overline{M}_v = 930$) отражает, вероятно, ускоренное повышение плотности упаковки макромолекул в результате их постепенного перехода в более упорядоченную складчатую структуру. Можно попытаться описать этот процесс обычной зависимостью типа

$$\gamma - \gamma_0 = \mathrm{const} \cdot \exp(-\Delta E/kT), \qquad (5.86)$$

где γ — экспериментальные значения поверхностного натяжения; γ_0 — значения поверхностного натяжения в отсутствие процесса упорядочения; ΔE — энергия активации. Обработка результатов измерений для образцов олиготетраметиленгликоля с $\overline{M}_v = 1070$ и 1450 в координатах уравнения (5.86) дает линейные зависимости, что подтверждает сделанное выше предположение об активационном характере процесса.

В заключение этого раздела рассмотрим поверхностное натяжение полимеризующихся систем. Этот вопрос важен как естественный переход к твердому состоянию.

Уже на основании соотношения (5.85) ясно, что в процессе полимеризации из-за возрастания плотности полимера поверхностное натяжение должно расти. Поэтому иногда применяющуюся методику оценки адгезии по смачивающей способности неотвержденной смолы или связующего нельзя считать обоснованной (см. гл. 4).

С этой точки зрения существенный интерес представляет исследование изменения свободной энергии в процессе образования твердого полимера из жидкой смолы, поскольку оно указывает направление и характер изменения этой величины.

В работе [59] проведено исследование изменения поверхностной энергии в ходе образования трехмерной полимерной сетки при полимеризации ряда систем, нашедших широкое применение в виде клеев и покрытий: эпоксидная низкомолекулярная алифатическая смола ДЭГ-1, отверждаемая полиэтиленполиаминами (ДЭГ — ПП) и олигоамидоамином Л-19 (ДЭГ — Л), эпоксидная смола ЭД-5, отверждаемая полиэтиленполиаминами (ЭД — ПП), полиэфир-полиоксипропилентриол молекулярной массы 750, отверждаемый 2,4-толуилендиизоцианатом (ПОПТ — ТДИ). Для сравнения исследовали также изменение свободной энергии при образовании нехимической сетки, т. е. при гелеобразовании концентрированных растворов желатины.

В работе [59] был использован метод сидящей капли следующим образом. После смешения компонентов реакционной смеси выдувается воздухом (или инертным газом) пузырь и через определенные промежутки времени по размерам этого пузыря определяется поверхностная энергия. Необходимо иметь в виду, что изменение размеров пузыря происходит в среде с постоянно нарастающей вязкостью и, следовательно, нарастающим отставанием фиксируемого значения свободной энергии (F_S) от равновесного, т. е. поверхностного натяжения (γ).

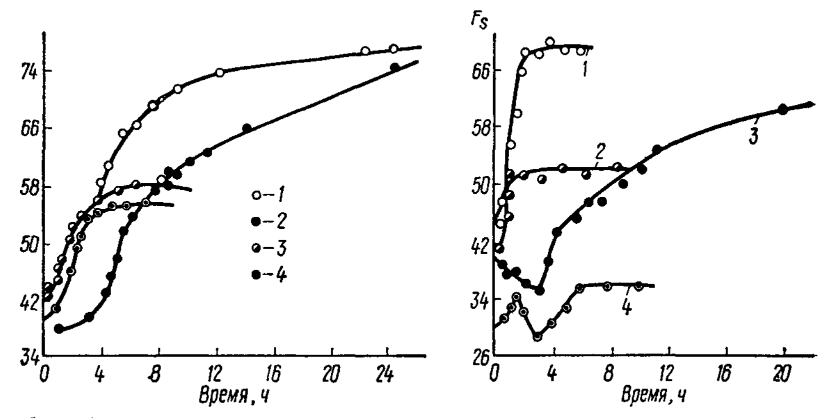


Рис. 5.11. Зависимость ПН от времени в полимеризующейся системе эпоксидная смола — полиэтиленполиамин при 30 (*1*) и 20 (*2*), 40 (*3*) и 60° С (*4*).

Рис. 5.12. Изменение свободной энергии поверхности (F_s) в процессе реакции систем:
1 — ЭД—ПП (40° С), *2* — ЭД—ПП (60° С), *3* — ДЭГ—Л (50° С), *4* — ПОПТ—ТДИ (90° С)

Таким образом, измеряются кинетические значения поверхностного натяжения реакционной смеси на различных стадиях превращения жидкости в полимерное тело. Однако это имеет место до тех пор, пока имеется фактор, обеспечивающий непрерывное изменение системы, т. е. пока в системе протекают реакция и процессы релаксации в образующемся полимере. Но по окончании реакции можно ожидать, что система через некоторое время придет в состояние, соответствующее равновесию. Следует иметь в виду, что истинное термодинамическое равновесие в полимерных телах трудно достижимо и можно говорить лишь о равновесии полимера по отношению к другим процессам, идущим с большими скоростями.

Из рис. 5.11 видно, что изотермы при 30, 40 и 60° С имеют плато, соответствующие выходу системы на равновесное состояние. При 20° С эта система, а также система ДЭГ — олигоаминоамин при 50° С (рис. 5.12) за 24 ч не достигает равновесного состояния. Сравнение изотерм свободной энергии для последних двух случаев с кинетическими кривыми (рис. 5.13) показывает, что за это время реакция в системе также не заканчивается. На рис. 5.11 хорошо видно, что равновесные значения свободной энергии при повышении температуры уменьшаются, как это и следует из обычных термодинамических соотношений.

На рис. 5.14 представлены изотермы поверхностной энергии для других исследованных систем. Они также подтверждают высказанные предположения. Из рисунка видно, что системы ПОПТ—ТДИ и ДЭГ — олигоаминоамин обнаруживают отличия от систем ДЭГ — ПП и ЭД — ПП на начальном участке изотермы.

Аналогичные приведенным выше для полимеризующихся систем изотермы были получены и для концентрированных растворов желатины, переходящих в гель (см. рис. 5.14).

Рассмотрим теперь некоторые общие закономерности для всех исследованных систем.

При низких температурах на начальных участках изотерм заметно некоторое падение свободной энергии, что, по-видимому, связано с протеканием процессов ориентации молекул в поверхностном слое.

Сравним теперь изотермы свободной энергии и кинетические кривые, приведенные на рис. 5.13. Легко видеть, что конец реакции и выход изотермы свободной энергии на насыщение практически совпадают. Очевидно, реализуются условия, при которых процесс установления равновесной плотности на поверхности раздела, кинетика которого определяется подвижностью молекул (сегментов), успевает за процессом изменения поверхности, т. е. в этом случае величина $\partial\gamma/\partial A$ не отличается от нуля.

Этот экспериментальный факт может быть объяснен из рассмотрения соотношения между скоростями реакции и релаксационных процессов. Скорость реакции на конечной стадии весьма мала, в то время как скорость релаксационных процессов на этой стадии практически не зависит от скорости реакции, так как основные изменения, определяющие подвижность молекул (степень сшивки, образование новых групп), почти полностью закончились. Таким образом, имеется реальная возможность для совпадения окончания процессов установления равновесия в поверхностном слое и конца реакции, хотя в общем случае такое совпадение не является обязательным.

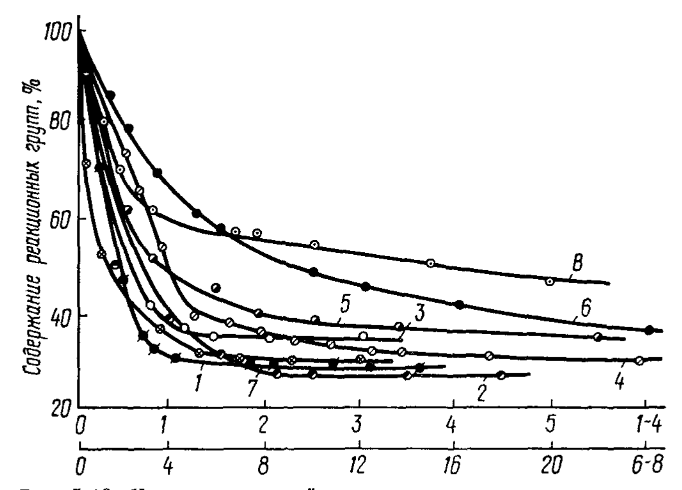


Рис. 5.13. Кинетика реакций полимеризации системы:
1 — ЭД—ПП (60° С), 2 — ЭД—ПП (40° С), 3 — ДЭГ—ПП (60° С), 4 — ДЭГ—ПП (40° С), 5 — ДЭГ—ПП (30° С), 6 — ДЭГ—ПП (20° С), 7 — ПОПТ—ТДИ (90° С), 8 — ДЭГ—Л (50° С)

Полученные экспериментальные данные показали, что отверждение и переход в твердое состояние сопровождаются значительным возрастанием поверхностной энергии, что и следовало ожидать при таком переходе. Это еще раз свидетельствует о неправомочности переноса данных по адгезии жидких смол на адгезию твердых полимеров. С другой стороны, полученные значения поверхностной энергии для твердых полимеров (даже если мы еще не имели дело с полностью отвержденным продуктом) значительно превосходят значения критического поверхностного натяжения многих полимеров, на котором мы еще остановимся.

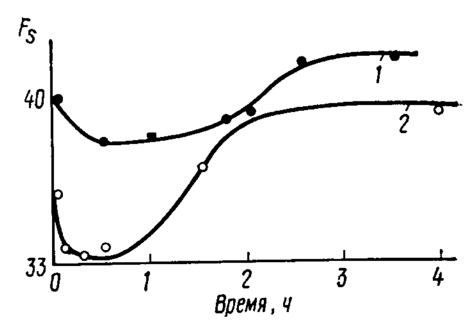


Рис. 5.14. Изменение свободной энергии поверхности (F_S) 3 (*1*)- и 5%-ного (*2*) растворов желатины в процессе гелеобразования.

Интересные результаты были получены также при исследовании поверхностного натяжения в процессе полимеризации олигомеров в присутствии поверхностно-активных веществ [60, 61]. Конечно, описанный подход нельзя считать полностью корректным для определения ПН твердого полимера, так как мы не знаем величин внутренних напряжений, возникающих в полимере, и, следовательно, не имеем достоверных данных о равновесности полученных значений. Однако метод вполне пригоден для ориентировочной оценки ПН отвердевшего полимера.

5.6. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

Рассмотрение поверхностного натяжения твердых полимеров является наиболее важной задачей, так как знание этой величины позволяет уверенно судить об адгезионной и адсорбционной способностях полимерной поверхности. Однако это рассмотрение затруднено тем, что до сих пор отсутствует надежный метод определения поверхностного натяжения твердых полимеров. Трудность эта естественна: в твердых телах либо отсутствует, либо выражена крайне слабо текучесть, поэтому усложнена прямая регистрация поверхностных сил. Следует также отметить, что по упомянутой причине даже для изотропных твердых полимеров и эквимолекулярно разделяющей поверхности

$$\gamma = F^{\gamma} + A dF^{\gamma}/dA, \tag{5.87}$$

т. е. лишь в отсутствие деформирующих усилий, когда $dF^{\gamma}/dA = 0$, $\gamma = F^{\gamma}$. Именно поэтому важно рассмотрение самих методов определения поверхностного натяжения твердых полимеров.

Методы прямой регистрации поверхностных сил (фрактометрические методы) не нашли применения для исследования твердых полимеров главным образом потому, что, во-первых, полимеры обладают целым спектром времен релаксации напряжения при механических взаимодействиях, во-вторых, для полимеров характерны различные потери при упомянутых воздействиях [62, 63]. Это приводит к тому, что получаемые величины явно нереальны. Из соображений неравновесности неприменим и метод изменения теплоты смачивания одного и того же образца полимера разной степени дисперсности [64].

Недавно [65] был предложен метод определения поверхностного натяжения, основанный на исследовании поверхностных слоев полимеров с помощью поверхностных ультразвуковых волн и учитывающий различия в условиях их распространения в объеме и на поверхности при наличии поверхностного слоя толщиной δ. Поверхностное натяжение оказалось связанным с модулем упругости поверхностного слоя $E_п$, объема E_0 и амплитудой колебаний $\Delta\bar{l}$ и длиной волны λ

$$\gamma = (E_п - E_0)\frac{\Delta\bar{l}}{\lambda}\delta. \tag{5.88}$$

Таким образом, оно является величиной, зависящей от частоты воздействия на полимер. Полученные при этом величины поверхностного натяжения ряда твердых полимеров близки к описанным в литературе. Однако наибольшее распространение получили методы косвенной оценки ПН твердых полимеров.

5.6.1. Определение поверхностного натяжения твердых полимеров по краевым углам смачивания

Одним из самых распространенных методов косвенной оценки ПН твердых полимеров является измерение краевых углов смачивания различных жидкостей на полимерной поверхности. Теория краевых углов смачивания подробно рассмотрена в работе Гуда [66]. Проблема определения поверхностного на-

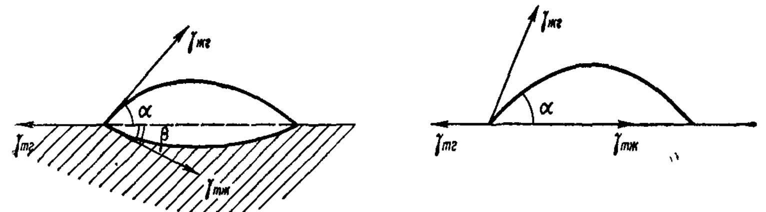


Рис. 5.15. Форма нормальной капли.

Рис. 5.16. Форма капли на твердой поверхности: *т* — твердое тело; *ж* — жидкость; *г* — газ.

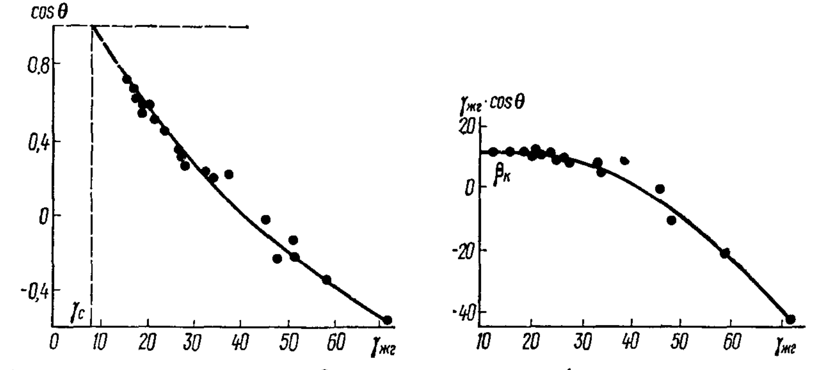


Рис. 5.17. Определение γ_c по Зисману для политетрафторгептилметакрилата.

Рис. 5.18. Определение β_k по Зеллу и Нейману для полимера из рис. 5.17.

тяжения твердых полимеров решалась бы легко, если бы можно было получить так называемую «нормальную» каплю жидкости на твердом полимере (рис. 5.15). В этом случае [67]

$$\gamma_{\text{т г}} = \gamma_{\text{ж г}} (\cos \alpha + \operatorname{ctg} \beta \sin \alpha) \tag{5.89}$$

(обозначения см. на рис. 5.15). Однако на практике удается получить лишь каплю, изображенную на рис. 5.16, для которой справедливо соотношение Юнга — Дюпре

$$\gamma_{\text{т г}} = \gamma_{\text{т ж}} + \gamma_{\text{ж г}} \cos \Theta. \tag{5.90}$$

Это соотношение содержит два неизвестных, поэтому определение $\gamma_{\text{т г}}$ невозможно без каких-либо дополнительных предложений.

Чтобы устранить указанную неопределенность, В. А. Зисман [67, 68] пошел по пути измерения краевых углов смачивания для гомологического ряда органических жидкостей. Такой ряд позволяет проводить измерения для жидкостей с близкими значениями поверхностного натяжения.

В результате проведенных измерений было обнаружено, что зависимость $\cos \Theta - \gamma_{\text{ж г}}$ для гомологического ряда в пределах ошибок опыта линейна, что позволило Зисману предложить величину «критического поверхностного натяжения» γ_c (рис. 5.17) для объективной характеристики поверхности твердого тела. Оказалось, эта величина действительно отражает определенные особенности поверхности твердых полимеров [69, 70] и на этой основе некоторые авторы [71—73] сделали предположение о тождественности $\gamma_{\text{т г}}$ и γ_c. Такое предположение возможно лишь тогда, когда при $\cos \Theta \to 1$ (см. уравнение (5.90))

$$\gamma_{\text{т ж}} = 0. \tag{5.91}$$

Для таких утверждений у нас нет оснований. Конечно, при уменьшении поверхностного натяжения смачивающей жидкости величина $\gamma_{\text{т ж}}$ падает, однако экспериментально проверить утверждение

невозможно. Поэтому величину γ_c необходимо рассматривать как чисто эмпирическую, хотя и обладающую определенной информационной ценностью. На физическом смысле величины γ_c мы остановимся позднее.

В работах Зелла и Неймана [74—76] найдено, что экстраполяция зависимости $\gamma_{ж г} \cos\Theta - \gamma_{ж г}$ к $\Theta = 0$ имеет то преимущество перед методом Зисмана, что при такой экстраполяции экспериментальные точки ложатся на одну кривую независимо от природы жидкости, применяемой для определения краевого угла смачивания (рис. 5.18). При этом величину, получаемую экстраполяцией к нулевому краевому углу, авторы назвали «критическим натяжением смачивания» $\beta_к$

$$\beta_к = \lim \gamma_{ж г} \cos\Theta. \quad (5.92)$$

Как видно из рис. 5.18,

$$\lim \frac{d(\gamma_{ж г}\cos\Theta)}{d\gamma_{ж г}} = 0 \quad (5.93)$$

или, используя уравнение (5.90),

$$\lim_{\Theta\to 0} \frac{d(\gamma_{т г} - \gamma_{т ж})}{d\gamma_{ж г}}. \quad (5.94)$$

Но из уравнения (5.94) Зелл и Нейман сделали неожиданный вывод, что это достаточно для обоснования предположения (5.91). Конечно, полагая величину $\gamma_{т г}$ не зависящей для данного полимера от смачивающей жидкости, можно найти, что

$$d(\gamma_{т ж})/d\gamma_{ж г} = 0. \quad (5.95)$$

Однако из этого никак не следует условие (5.91), скорее, уравнение (5.95) говорит о том, что при $\Theta \to 0$ величина $\gamma_{т ж}$ слабо зависит от поверхностного натяжения смачивающей жидкости. Тем не менее упомянутые авторы в своих публикациях продолжают настаивать на тождественности величин $\beta_к$ и $\gamma_{т г}$ [77, 78].

Другая возможность уменьшить число неизвестных в уравнении состоит в постулировании связи между величинами $\gamma_{т г}$, $\gamma_{ж г}$ и $\gamma_{т ж}$. Впервые такой постулат для полимеров ввели Джирифалко и Гуд [79, 80]

$$\gamma_{т ж} = \gamma_{т г} + \gamma_{ж г} - 2\Phi\sqrt{\gamma_{т г}\gamma_{ж г}}, \quad (5.96)$$

где Φ — эмпирический параметр, который в принципе может быть рассчитан теоретически из молекулярных свойств через константы Гамахера и потенциал Леннарда — Джонса. Теоретическое значение

$$\Phi = C_{ij}/(C_i C_j)^{1/2}, \quad (5.97)$$

где C_{ij} — параметры потенциала Леннарда — Джонса для взаимодействия двух компонентов.

Обобщенные выражения для Φ, полученных теоретическим путем, обсуждены Гудом [79].

Если переписать уравнение (5.96) в виде

$$2\Phi\sqrt{\gamma_{т г}\gamma_{ж г}} = \gamma_{т г} + \gamma_{ж г} - \gamma_{т ж} \quad (5.98)$$

и учесть, что правая часть уравнения (5.98) представляет собой термодинамическую работу адгезии $W_а$ по определению, то постулат (5.96) можно записать в более удобной форме:

$$W_a = 2\Phi\sqrt{\gamma_{т\,г}\gamma_{ж\,г}}. \qquad (5.99)$$

Такая запись, кроме того, позволяет видеть важность рассматриваемых величин. Далее, комбинируя уравнения (5.96) и (5.90), получаем

$$1 + \cos\Theta = 2\Phi\sqrt{\gamma_{г\,г}/\gamma_{ж\,г}}. \qquad (5.100)$$

Понятно, что теперь неопределенность «упрятана» в величину Ф, Так, при $\Theta \to 0$ уравнение (5.99) преобразуется в

$$\gamma_{т\,г} = \gamma_{ж\,г}/\Phi^2 = \gamma_c/\Phi^2 \qquad (5.101)$$

и получаемая величина $\gamma_{т\,г}$ будет существенным образом зависеть от принятого значения Ф, так как эта величина различна для различных пар полимер — жидкость [79, 80], причем такие определения проводились, естественно, лишь для жидких полимеров. В случае твердых полимеров открывается простор для всевозможных спекуляций. Одна из таких спекуляций принадлежит Зеллу и Нейману. Она состоит в том, что, отождествляя величины $\beta_к$ и $\gamma_{т\,г}$, можно из постулата (5.96) рассчитать величину $\gamma_{т\,ж}$. В результате такого расчета эти авторы получили соотношение

$$\Phi = 1 - 0{,}0075\gamma_{т\,ж}, \qquad (5.102)$$

одинаковое, по их утверждению, для всех исследованных ими твердых полимеров и жидкостей. При подстановке соотношения (5.102) в уравнении (5.100) получается [77, 78]

$$\cos\Theta = \frac{(0{,}015\gamma_{т\,г} - 2)\sqrt{\gamma_{т\,г}\gamma_{ж\,г}} + \gamma_{ж\,г}}{\gamma_{ж\,г}(0{,}015\sqrt{\gamma_{т\,г}\gamma_{ж\,г}} - 1)}. \qquad (5.103)$$

Уравнение (5.103) уже не содержит произвольного параметра, и его как будто можно было бы использовать для расчета величины $\gamma_{т\,г}$ по экспериментальным данным. Однако уже Филлипс и Риддифорд [81] высказали довольно обоснованное сомнение в правомочности уравнений (5.103).

Нашими исследованиями показано [3], что упомянутое уравнение действительно эмпирично. Для этого мы рассматривали решение уравнения (5.101) относительно величины $\gamma_{т\,г}$:

$$(\gamma_{т\,г}^{0{,}5})^3 = (\gamma_{ж\,г}\cos\Theta + 2\cdot 66{,}7)\,\gamma_{т\,г}^{-0{,}5} - 66{,}7\gamma_{ж\,г}^{-0{,}5}(1 + \cos\Theta). \qquad (5.104)$$

Графическое решение уравнения (5.104) представляет собой точку пересечения одной из пучка прямых кубической параболы, причем положение пучка прямых для данной жидкости определяется величиной $\gamma_{ж\,г}$ (рис. 5.19). Общие точки пересечения пучка прямых для различных значений $\gamma_{ж\,г}$ расположены на кривой *2* рис. 5.19, причем точка касания соответствует значению $\gamma_{ж\,г}$, равному 66,7 дин/см. При более высоких значениях возникает область, где

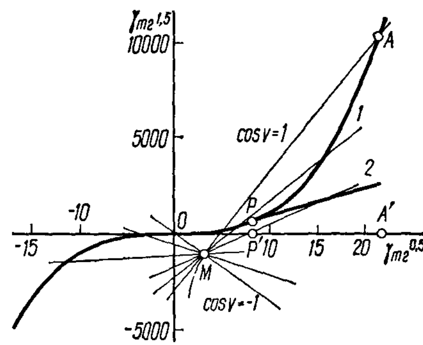


Рис. 5.19. Графическое решение уравнения (5.104):

1 — кубическая парабола; *2* — геометрическое место пучков прямых; *A*, *A'* — значения $\gamma_{тг}$ для ртути; *P*, *P'* — точка касания и ее абсцисса; *M* — точка пересечения пучка для ртути

прямые не пересекают положительную ветвь параболы,— область комплексных решений. Особенно наглядно это видно, если взять жидкость с высоким значением поверхностного натяжения, например ртуть ($\gamma_{ж\,г}$ = = 472 дин/см). Представленные на рис. 5.20 решения для ртути показывают, что область действительных решений распространяется лишь до $\cos\Theta = 0{,}3$. Далее, на положительной ветви параболы решений нет. Что касается отрицательных решений, то, как видно из рис. 5.20, при малых краевых углах смачивания значения $\gamma_{т\,г}$ завышены, при больших — занижены, т. е. они лишены физического смысла. Для воды ($\gamma_{ж\,г}$ = 72 дин/см) область комплексных решений находится в пределах 17—66° С.

Из изложенного эмпиричность такого подхода становится очевидной, так же как и то, что на таком пути едва ли можно ожидать удовлетворительного решения.

Вернувшись к уравнению (5.83), мы видим, что $\gamma_с$ представляет часть поверхностного натяжения твердого полимера, так как по экспериментальным данным $\Phi < 1$.

Несоответствие отдельных экспериментально определяемых значений $\gamma_{т\,г}$ с вычисленными по Зисману значениями $\gamma_с$ многие авторы объясняют различной природой сил, действующих на границе раздела, и тем, что определяемое по смачиванию $\gamma_с$ отражает только часть истинной свободной поверхностной энергии, которая в зависимости от примененной жидкости обусловливается дисперсионными или полярными взаимодействиями.

При этом в основу рассмотрения положена теория Фаукса [82]. В соответствии с этой теорией предполагается, что общая свободная энергия поверхности определяется действием дисперсионных и полярных сил, вклады которых в величину свободной энергии могут быть разделены. Можно представить, что свободная поверхностная энергия жидкости

$$\gamma_{ж\,г} = \gamma_ж^d + \gamma_ж^h, \qquad (5.105)$$

где d — относится к дисперсионным и h — полярным взаимодействиям, например водородным связям. Фаукс принял, что межфазное натяжение на границе раздела двух жидкостей типа углеводород — ртуть

$$\gamma_{1\,2} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}. \qquad (5.106)$$

В этом уравнении учитывается только дисперсионное взаимодействие компонентов, которое в соответствии с Гирифално и Гудом [79] может быть выражено как среднегеометрическое дисперсионных компонент обеих жидкостей

Для случая межфазной поверхности твердое тело — жидкость уравнение имеет вид

$$\gamma_{т\,ж} = \gamma_т + \gamma_ж - 2\sqrt{\gamma_т^d \gamma_ж^d}. \qquad (5.107)$$

Такое уравнение позволяет в принципе произвести расчет дисперсионной компоненты жидкости, свободная поверхностная энергия которой определяется как дисперсионными, так и полярными силами по значению γ жидкости, определяемой только дисперсионными силами. Например, для углеводородов $\gamma_ж = \gamma_ж^d$ и тогда для воды $\gamma_ж^d = 21{,}8$ дин/см.

Отсюда можно перейти к уравнению Юнга для краевых углов смачивания

$$\gamma_ж \cos\Theta \doteq \gamma_т - \gamma_{т\,ж} \qquad (5.108)$$

и использовать его для предсказания $\gamma_{т\,ж}$, так как

$$\gamma_ж \cos\Theta = -\gamma_т + 2\sqrt{\gamma_ж^d \gamma_т^d}. \qquad (5.109)$$

Для ряда жидкостей, по Зисману, где $\gamma_ж > \gamma_т$, из уравнения (5.109) прямо следует

$$\cos\Theta = -1 + 2\sqrt{\gamma_т^d}\left(\frac{\sqrt{\gamma_ж^d}}{\gamma_ж}\right). \qquad (5.110)$$

Из этого уравнения по зависимости $\cos\Theta - \sqrt{\gamma_ж^d}$ можно прямо найти дисперсионный компонент поверхностей энергии твердого тела $\gamma_т^d$. Это можно сделать, таким образом, по одному измерению краевого угла, и значения $\gamma_ж^d$ для многих жидкостей могут быть определены. Находимые Зисманом значения γ_c для неполярных жидкостей соответствуют, таким образом, не полной поверхностной энергии твердого тела, а только его дисперсионному компоненту γ_m^d. Действительно, по Зисману, при $\cos\Theta = 1$ $\gamma_ж = \gamma_c$. Для неполярной жидкости $\gamma_ж = \gamma_ж^d$ и тогда уравнение (5.110) имеет вид

$$2 = 2\sqrt{\gamma_ж^d}\left(\frac{\sqrt{\gamma_ж}}{\gamma_ж}\right) \qquad (5.111)$$

или $\gamma_ж = \sqrt{\gamma_т^d \gamma_ж^d}$,

откуда $\gamma_т^d = \gamma_ж = \gamma_c$.

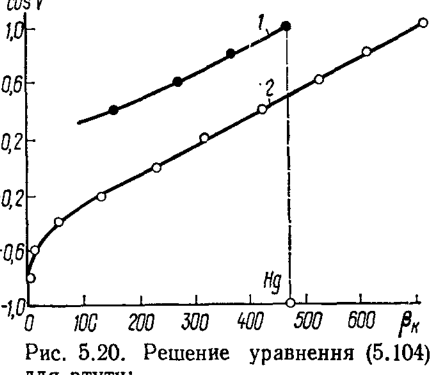


Рис. 5.20. Решение уравнения (5.104) для ртути:

1 — решение для положительной ветви параболы; *2* — решение для отрицательной ветви параболы.

Если на границе раздела действуют как дисперсионные, так и полярные силы, то уравнение (5.107) приобретает вид

$$\gamma_{\text{т ж}} = \gamma_{\text{ж}} + \gamma_{\text{т}} - 2\sqrt{\gamma_{\text{т}}^{d}\gamma_{\text{ж}}^{d}} - 2\sqrt{\gamma_{\text{т}}^{h}\gamma_{\text{ж}}^{h}} \qquad (5.112)$$

или в иной форме

$$\gamma_{\text{т ж}} = (\sqrt{\gamma_{\text{т}}^{d}} - \sqrt{\gamma_{\text{ж}}^{d}})^2 + (\sqrt{\gamma_{\text{т}}^{h}} - \sqrt{\gamma_{\text{ж}}^{h}})^2, \qquad (5.112a)$$

где γ^h — компонент, обусловленный водородными связями и диполь-дипольными взаимодействиями. Уравнение (5.110) по аналогии может быть написано в виде

$$1 + \cos\Theta = 2\sqrt{\gamma_{\text{ж}}^{d}}\left(\frac{\sqrt{\gamma_{\text{ж}}^{d}}}{\gamma_{\text{ж}}}\right) + 2\sqrt{\gamma_{\text{т}}^{h}}\left(\frac{\sqrt{\gamma_{\text{ж}}^{h}}}{\gamma_{\text{ж}}}\right). \qquad (5.113)$$

Измеряя $\gamma_{\text{ж}}^{h}$ для двух жидкостей, можно получить уравнения для расчета $\gamma_{\text{т}}^{d}$ и $\gamma_{\text{т}}^{h}$. Их сумма сможет дать в достаточном приближении общую поверхностную энергию твердого тела $\gamma_{\text{т}}$ [83].

Для целей анализа удобно скомбинировать уравнение Зисмана $\gamma_c = \gamma_{\text{т}} - \gamma_{\text{т ж}}$ (при $\Theta = 0$) с уравнением (5.112 а).

Тогда

$$\gamma_c = \gamma_{\text{т}} - [(\sqrt{\gamma_{\text{т}}^{d}} - \sqrt{\gamma_{\text{ж}}^{d}})^2 + (\sqrt{\gamma_{\text{т}}^{h}} - \sqrt{\gamma_{\text{ж}}^{h}})^2]. \qquad (5.114)$$

Член в скобках есть межфазное натяжение $\gamma_{\text{т ж}}$, равное $\gamma_{\text{т}} - \gamma_c$.

Как видно из табл. 5.1, разбиение на составляющие может служить источником ориентировочной оценки структуры поверхностного слоя. Но эта же таблица показывает и полную эмпиричность метода. Так, для ПТФЭ, ПЭТФ и ПСТ значения γ_c выше значений $\gamma_{\text{т г}}$, что предполагает огрицательную величину $\gamma_{\text{т ж}}$. Учитывая отсутствие монокристаллов на поверхности и границе раздела полимер — жидкость, такой результат следует считать нереальным. Поэтому нам такой подход кажется ничуть не лучше гипотезы Фаукса. В самом деле, для получения составляющих необходимо предположить, что $\gamma_{\text{т г}}^{i}$ не меняются при нанесении различных жидкостей, так же как и не меняются составляющие в самих жидкостях при нанесении на полимер. Приходится только удивляться, откуда электронной плотности известно, что ей нельзя перераспределяться при взаимодействии на границе раздела фаз.

Таблица 5.1

КОМПОНЕНТЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Полимер	$\gamma_{\text{т г}}^{d}$	$\gamma_{\text{т г}}^{h}$	$\gamma_{\text{т г}}$	γ_c
ПЭВД	32,0	1,1	33,1	31
ПВХ	40,0	1,5	41,5	39
Поливинилиденхлорид	42,0	3,0	45,0	40
ПТФЭ	12,5	1,5	14,0	18,5
ПЭТФ	37,8	3,5	41,3	43
ПСТ	41,4	0,6	42,0	43

Из уравнения (5.114) следует, что $\gamma_{\text{т}} - \gamma_c \geqslant 0$. Рассмотрим ряд случаев [83].

I. Неполярные жидкости. В этом случае

$$\gamma_{\text{ж}}^{h} = 0 \quad \text{и} \quad \gamma_{\text{т}}^{d} = \gamma_{\text{ж}}^{d} = \gamma_c.$$

Использование неполярных жидкостей для определения γ_c дает величину, эквивалентную дисперсионному компоненту $\gamma_т$.

II. Полярная жидкость на неполярном твердом теле. Здесь $\gamma_ж^h \neq 0$; $\gamma_т^h = 0$. Тогда $\gamma_т^d = \gamma_т > \gamma_ж^d$ и

$$\gamma_т - \gamma_c = (\sqrt{\gamma_т^d} - \sqrt{\gamma_ж^d}) + \gamma_ж^h. \qquad (5.115)$$

III. Неполярная жидкость на полярном теле $\gamma_ж^h = 0$; $\gamma_т^h = 0$.
Тогда

$$\gamma_т - \gamma_c = \sqrt{\gamma_т^d} - \sqrt{\gamma_ж^d} + \gamma_т^h. \qquad (5.116)$$

При расчетах используют данные по краевым углам смачивания для воды и метиленхлорида. Так как $\gamma_т^d$, $\gamma_т^h$, которые определяются таким образом, чувствительны к составу поверхности, то такой метод может служить и для исследования ее состава.

Теория Фаукса сыграла существенную роль не только с точки зрения оценки свободной поверхностной энергии полимеров и ее связи с γ_c, но и для оценки межфазной поверхностной энергии и определения связи адгезии полимерных тел с их поверхностной энергией.

Поэтому были предприняты попытки улучшить теорию путем учета не только дисперсионных сил, но и полярных, действующих на границе раздела. В работах [83—88] была предложена новая теория определения межфазного натяжения для полимерных систем. В этой теории предполагается, что γ чистого компонента определяется как $\gamma = \gamma^d + \gamma^a + \gamma^b$. Тогда

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d\gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^a\gamma_2^a} - 2\sqrt{\gamma_1^b\gamma_2^b} \qquad (5.117)$$

и работа адгезии

$$W_{12} = 2\sqrt{\gamma_1^d\gamma_2^d} + 2\sqrt{\gamma_1^a\gamma_2^a} + 2\sqrt{\gamma_1^b\gamma_2^b} \qquad (5.118)$$

(индексы 1 и 2 относятся к различным компонентам; γ^d — вклад дисперсионных сил; γ^a и γ^b —вклад прочих сил). Теория Фаукса является частным случаем данной теории (при $\gamma_2^a = \gamma_2^b = 0$). Таким образом, измеряя экспериментально W_{12} для различных компонентов, можно последовательно определить величины γ_1^d; γ_1^a, γ_1^b, γ_1. Для этого автор предлагает следующую классификацию жидкостей (5.83).

1. Насыщенные твердые или жидкие углеводороды ($\gamma = \gamma^d$).
2. Жидкости, плохо растворимые в воде или имеющие большое ($\gamma_{12} \geqslant 30$ дин/см) γ на границе раздела ($\gamma = \gamma^d + \gamma^a$).
3. Остальные жидкости ($\gamma = \gamma^d + \gamma^a + \gamma^b$).

Рассчитанные по этой теории значения W_{12} близки к экспериментальным. Расчетные значения $\gamma_т$ для твердых полимеров равны: ПММА 45, 6; ПВХ 42, 6; ПЭТФ 44, 2; 6, 6-найлон 50,3; фторполимер

Кел-Ф 33, 1 дин/см. Полученные значения $\gamma_т$ больше γ_c на 1—6 дин/см.

Физический смысл γ^d, γ^a, γ^b не вполне ясен, однако предполагается, что γ^d — вклад дисперсионных сил; γ^a — вклад эффектов ориентации диполей и индукции; γ^b — вклад водородных связей.

В работе [87] вместо среднего геометрического вводится обратное среднее и с учетом действия дисперсионных и полярных сил автор получает уравнение

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4\gamma_1^d\gamma_2^d/(\gamma_1^d + \gamma_2^d) - 4\gamma_1^p\gamma_2^p/(\gamma_1^p + \gamma_2^p), \qquad (5.119)$$

где γ^p и γ^d — полярная дисперсионная и компоненты.

Это уравнение имеет преимущество перед уравнением Фаукса, так как учитывает полярные силы

Учет полярных сил при нахождении межфазного натяжения полимерных жидкостей был проведен в работе [84]. Другой вариант учета полярных взаимодействий дает для межфазного натяжения двух жидкостей

$$\gamma_{23} = \gamma_2 + \gamma_3 - 2\left(\gamma_2^d\gamma_3^d\right)^{1/2} - \varphi_\gamma, \qquad (5.120)$$

где φ_γ — фактор, учитывающий полярные взаимодействия, являющиеся функцией полярных составляющих γ_2^p и γ_3^p. Было исследовано тринадцать пар из шести полимеров, для которых экспериментально было измерено межфазное натяжение. Отсюда было найдено, что

$$\varphi_\gamma = 4\gamma_2^p\gamma_3^p/(\gamma_2^p + \gamma_3^p). \qquad (5.121)$$

Следует отметить, что учет различных составляющих поля поверхностных сил может быть распространен и на величину Ф в уравнении (5.96). Так, Гудом [66] было показано, что

$$\Phi = \left(\frac{\gamma_i^d\gamma_j^d}{\gamma_i\gamma_j}\right)^{1/2} + \left(\frac{\gamma_i^i\gamma_j^i}{\gamma_i\gamma_j}\right)^{1/2} + \left(\frac{\gamma_i^p\gamma_j^p}{\gamma_i\gamma_j}\right)^{1/2}, \qquad (5.122)$$

где учитываются дисперсионные (d), индукционные (i) и полярные (p) вклады.

Однако эти представления становятся неприменимы, если на границе раздела действуют водородные связи или электростатические силы.

Интересно отметить, что лишь в одной работе Бикермана [91] была дана критика теории Фаукса. Основываясь на самых общих электродинамических соображениях и рассматривая применимость к жидкостям уравнения Ван-дер-Ваальса, автор приходит к заключению о том, что гипотеза аддитивности поверхностных сил противоречит как электродинамике, так и теории взаимодействия в жидкостях, а поэтому не может быть использована для расчетов межфазного натяжения. Это подтверждается рядом данных о несоответствии экспериментальных значений межфазного натяжения и вычисленных в предположении справедливости гипотезы аддитивности. В связи с этим следует сказать, что гипотеза аддитивности основана фактически на широко используемом в физике постулате об

аддитивности вкладов каких-либо молекулярных свойств в свойства системы в целом. Поэтому нам кажется, что для отказа от теории Фаукса, явившейся весьма плодотворной, несмотря на ее эмпиричность, нет еще достаточных оснований [92] и теория продолжает развиваться далее в ряде работ [106—108].

Детальное исследование применимости теории Зисмана для определения свободной поверхностной энергии было проведено в работах [85, 93]

Были исследованы краевые углы для серий жидкостей — полярных или способных к образованию водородных связей с полимерными телами, имеющими γ_c выше тефлона, для которых ранее γ_c определяли только по неполярным жидкостям. Так как трудно подобрать ряд таких жидкостей с широким диапазоном поверхностного натяжения, можно применять смеси воды и водорастворимого органического соединения с низким поверхностным натяжением, неводные смеси органических веществ и ряды гликолей, полигликолей и спиртов.

При интерпретации этих результатов возникают две трудности: 1) полярные жидкости применяли только на твердых телах низкой энергии — тефлон, парафин, полиэтилен, где нет вклада полярных сил, 2) при использовании тел высокой энергии для жидкостей вклад в поверхностное натяжение дисперсионных и недисперсионных сил не оценивался.

Для ликвидации указанных трудностей в работах [85, 93] использована группа полимеров, имеющих величину γ_c, определенную на жидкостях только с дисперсионными силами, от 18 до 46 дин/см, с четырьмя сериями полярных жидкостей.

Вклад дисперсионных и недисперсионных сил в поверхностное натяжение жидкости был оценен по краевым углам смачивания на парафине.

Было использовано уравнение, названное автором уравнением Гуда — Джирифалко — Фаукса — Юнга:

$$\cos\Theta = \frac{-\gamma_{ж} + 2\sqrt{\gamma_{т}^{d}\gamma_{ж}^{d}} - \pi_{т}}{\gamma_{ж} - \pi_{ж}}, \qquad (5.123)$$

где $\pi_т$ — снижение поверхностной энергии твердого тела вследствие адсорбции паров жидкости; $\pi_ж$— снижение поверхностной энергии жидкости вследствие адсорбции твердого тела.

При использовании уравнения делаются допущения:

1) если γ_c определяется на жидкостях только с дисперсионным компонентом, то $\gamma_c = \gamma_т^d$;

2) $\pi_т$ и $\pi_ж$ принимаются пренебрежительно малыми. Может быть, это не так, но данных по этому поводу нет.

γ_c были определены на разных смесях для ряда растворов по краевым углам при натекании и оттекании.

Экспериментальные значения γ_c (при натекании) значительно отличаются от общепринятых и всегда ниже, иногда на 17 дин/см, γ_c натекания обычно равно или выше γ_c оттекания.

Для всех исследованных серий жидкости твердых тел по уравнению построены теоретические зависимости $\cos\Theta$ от $\gamma_ж$ и вычислены γ_c.

Как видно, уравнение (5.123) не учитывает действия полярных сил. Вычисленные значения сопоставлены с экспериментальными γ_c и зависимостями $\cos\Theta$ от $\gamma_ж$. Разность их принята за меру полярных и водородных взаимодействий вдоль границы раздела.

По значениям Θ на парафине по уравнению (5.123) для всех жидкостей был определен дисперсионный компонент $\gamma_ж^d$, принимая для парафина $\gamma_т^d = 25{,}5$ дин/см, и рассчитан полярный или связанный с водородным взаимодействием компонент $\gamma_ж^p$ (по разности).

Используя значение $\gamma_ж^d$, найденное, таким образом, по уравнению (5.123), вычислено теоретическое значение γ_c, если определить γ_c как точку, где $\cos\Theta = 1$ для данной серии жидкостей. Тогда в этой точке

$$1 = -1 + 2\sqrt{\gamma_т^d}\cdot\frac{\sqrt{\gamma_ж^d}}{\gamma_ж}; \qquad \frac{\sqrt{\gamma_ж^d}}{\gamma_ж} = \frac{1}{\sqrt{\gamma_т^d}}. \qquad (5.124)$$

Таким образом, могут быть построены кривые зависимости $\gamma_c = \gamma_ж$ от $\sqrt{\gamma_ж^d}/\gamma_ж$ для неполярных и полярных жидкостей, которые могут быть использованы для предсказания γ_c для тел с известными дисперсионными составляющими $\gamma_т^d$, так как по определению при γ_c величина $\gamma_ж = \gamma_c$. Если γ_c определено для одной серии жидкостей, можно его предсказать для другой.

Таким образом, доказано, что γ_c зависит от природы жидкостей, взятых для его определения. При этом, если жидкость имеет только дисперсионные силы, тогда γ_c точно соответствует $\gamma_т^d$.

Для полярных жидкостей по смыслу уравнения γ_c всегда меньше $\gamma_т^d$. Поэтому вводится обозначение γ_c^d для γ_c, определенного по жидкостям только с дисперсионными силами, и γ_c^p — для полярных жидкостей.

Значения γ_c, данные Зисманом, в общем не соответствуют γ_c^d. Принимая $\gamma_ж^d$ за $\gamma_т^d$, по указанной выше зависимости можно найти γ_c^p для разных серий жидкостей.

Использование γ_c^d как $\gamma_т^d$ разумно, так как большинство измерений Зисмана и др. сделано на неполярных жидкостях.

Автором [85] было найдено, что γ_c^d почти идентично $\gamma_т^d$, определенному из уравнения (5.123).

Таким образом, сущность метода заключается в определении $\gamma_т^d$, которое принимается за γ_c^d.

По тому же уравнению при $\cos\Theta = 1$ находят $\gamma_ж = \gamma_c = \gamma_c^p$ и сравнивают γ, определенное двумя способами.

Хорошая корреляция между экспериментальными значениями γ_c^p и вычисленными по уравнению γ_c указывает на фундаментальную значимость этого факта. Она демонстрирует не только то, что мы получаем, но что должны получать разные величины для данного полимера в зависимости от примененных жидкостей.

Обобщенное уравнение при тщательной стандартизации жидкостей позволяет точно предсказывать критическое поверхностное натяжение твердого тела для данного ряда жидкостей.

Это показывает, что сделанные допущения в теории являются приемлемыми. Эти допущения следующие:

1. Уравнение (5.123) может быть применено к полярным жидкостям и неполярным твердым гелам.

2. Уравнение (5.123) может быть применено к полярным жидкостям и полярным твердым телам, в пределах представленных экспериментов.

3. $\pi_т$ и $\pi_ж$ могут быть опущены в пределах представленных экспериментов.

4. Обычно принятое критическое поверхностное натяжение полимерных тел в большинстве случаев равно или близко дисперсионной энергии твердого тела (исключение составляют ПЭ, ПСТ и найлон 11).

Рассматриваются случаи несоответствий найденных по Зисману значений и фактических при использовании разных серий жидкостей. Теоретическая зависимость $\cos\Theta$ от $\gamma_ж$ по уравнению также не является прямой линией (при разных $\gamma_т^d$) в отличие от того, что, по Зисману [94], взято в качестве рабочей гипотезы.

Вместе с тем при правильной интерпретации экспериментальных данных и учете полярных сил концепции Зисмана, Гуда и Фаукса взаимосогласованы. Для того чтобы минимизировать ошибки в интерпретации результатов измерений краевого угла в терминах γ_c, полезны следующие положения: 1) при описании указывать метод и ряды жидкостей; 2) «стандартизировать» серии жидкостей по отношению, например, к парафину, чтобы оценить поверхностную энергию, обусловленную вкладом полярных и неполярных сил; 3) в случае применения уравнения $\gamma_т^d$ определять по углеводородам.

В работе [93] рассмотрена величина недисперсионных взаимодействий на границе раздела.

Теоретическая кривая зависимости $\cos\Theta$ от $\gamma_ж$, вычисленная по уравнению (5.123) для гипотетической серии жидкостей только с дисперсионными взаимодействиями, сильно отличается от экспериментальной или теоретической для полярных жидкостей, для которых пренебрегают полярными силами. Различие это есть следствие действия полярных сил.

По Фауксу, полярные взаимодействия находятся как разность вычисленного и найденного межфазного натяжения. Для системы твердое тело — жидкость межфазное натяжение, однако, не может быть найдено прямо. Здесь можно использовать модификацию урав-

нения Джирифалко — Гуда — Фаукса введением члена I_{12}^p:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d\gamma_2^d} - I_{12}^p. \qquad (5.125)$$

В сочетании с уравнением Юнга для комбинации твердое тело — жидкость можно получить два уравнения с двумя неизвестными для определения $\gamma_т^d$ и I_{12}^p для ряда систем.

В работе [93] комбинированное уравнение использовано иначе для вычисления $I_{т\,ж}^p$ — вклада полярных взаимодействий между полимером и жидкостью.

Используя значения $\gamma_т^d$ и $\gamma_ж^d$, найденные в [85] и из измеренных $\cos\Theta$ и $\gamma_ж$, можно найти единственное неизвестное $I_{тж}^p$.

Комбинированное уравнение имеет вид

$$\cos\Theta = \frac{-\gamma_ж + 2\sqrt{\gamma_т^d\gamma_ж^d} - \pi_т + I_{т\,ж}^p}{\gamma_ж - \pi_ж}, \qquad (5.126)$$

где $I_{т\,ж}^p$ — недисперсионное взаимодействие вдоль границы раздела. Пренебрегая π, упрощенное уравнение имеет вид

$$\cos\Theta = -1 + \frac{2\sqrt{\gamma_т^d\gamma_ж^d}}{\gamma_ж} + \frac{I_{т\,ж}^p}{\gamma_ж} \qquad (5.126a)$$

или

$$I_{т\,ж}^p = (\cos\Theta + 1)\,\gamma_ж - 2\sqrt{\gamma_т^d\gamma_ж^d}. \qquad (5.127)$$

Как видно, общее недисперсионное взаимодействие на границе есть работа адгезии $\gamma_ж\,(1 + \cos\Theta)$ минус вклад взаимодействия дисперсионных сил на поверхности

Как было показано; $I_{т\,ж}^p$ равно разности между экспериментально наблюдаемым коэффициентом растекания $S_{p(\text{эксп.})}$ и вычисленным $S_{p(\text{выч.})}$, если при вычислении последнего учтены только дисперсионные силы.

Коэффициент растекания, по Гаркинсу, будет

$$S_p = \gamma_т - \gamma_{т\,ж} - \gamma_ж, \qquad (5.128)$$

что в комбинации с уравнением Юнга дает

$$S_p = (\cos\Theta - 1)\,\gamma_ж. \qquad (5.129)$$

Этот коэффициент учитывает все силы и эквивалентен $S_{p(\text{эксп.})}$. (Он также равен разности работ адгезии и когезии $W_{ад} - W_c$.) Комбинация (5.126a) с уравнением Гуда — Джирифалко — Фаукса [123] дает

$$S_p = 2\sqrt{\gamma_ж^d\gamma_т^d} - 2\gamma_ж, \qquad (5.130)$$

где участвуют только дисперсионные силы. Это выражение назовем $S_{p(\text{выч.})}$. Вычитая (5.129) из (5.127),

$$S_{p(\text{эксп.})} - S_{p(\text{выч.})} = (\cos\Theta + 1)\,\gamma_ж - 2\sqrt{\gamma_ж^d\gamma_т^d} + 2\gamma_ж \qquad (5.131)$$

или

$$S_{p(\text{эксп})} - S_{p(\text{выч.})} = (\cos\Theta + 1)\gamma_{ж} - 2\sqrt{\gamma^d_{ж}\gamma^d_{т}}. \quad (5.132)$$

Так как из (5.126) мы знаем выражение для $I^p_{т\,ж}$, то выходит, что

$$I^p_{т\,ж} = S_{p(\text{эксп.})} - S_{p(\text{выч.})}. \quad (5.133)$$

Из уравнения (5.126) можно вычислить $I^p_{т\,ж}$ для ряда полимеров, для которых известно $\gamma^d_{т}$ для данной жидкости (например, воды или водно-спиртовой смеси).

Полученные данные анализируются для разных полимеров с точки зрения полярных сил. Получены кривые зависимости $\gamma^p_{т\,ж}$ от $\gamma^p_{ж}$ для разных полимеров. Когда полярный компонент жидкости возрастает, растет и $I^p_{т\,ж}$.

Детальное развитие концепции вкладов различных типов взаимодействий в свободную энергию твердого тела и определение величины соответствующих компонентов даны в работе Панцера [90], представляющей, по нашему мнению, большую ценность тем, что в ней для 80 органических жидкостей из данных по их молярному объему и параметров растворимости вычислены значения компонентов их поверхностного натяжения и для них определены краевые углы смачивания на полиметилметакрилате и полиамиде Панцером даны также табулированные классификации органических жидкостей по группам, пригодных для использования этих жидкостей в методе Зисмана.

Проведенное рассмотрение и зависимость γ_c от природы гомологического ряда показывают недостаточную физическую обоснованность гипотезы.

Кстати, сам Фаукс [92] также считает гипотезу аддитивности неверной, однако продолжает настаивать на справедливости своего постулата (см. уравнение (5.99))

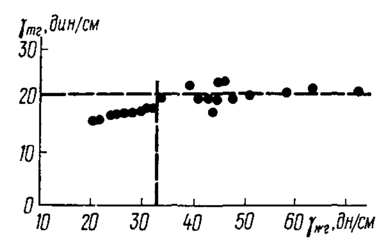
Нами предлагается иной подход к проблеме [95] Если рассмотреть границу раздела двух однокомпонентных фаз, для которых $W^1_c > W^2_c$, то условие минимизации свободной энергии рассматриваемой системы при непроницаемой границе раздела состоит в том, что термодинамическая работа адгезии

$$W_a = W^2_c \quad (5.134)$$

где W_c — работа адгезии.

При отсутствии поляризации и специфичности взаимодействия это условие единственное. Так, если $W_a > W^2$, то условие минимизации не выполнено, а при $W_a < W^2$ граница раздела фаз становится проницаемой, так как это условие означает, что взаимодействие разнородных молекул позволяет снизить свободную энергию системы, что и будет являться движущей силой диффузии Постулат путем обычной замены переменных можно переписать в виде

$$2\gamma_{т\,г} = \gamma_{ж\,г}(1 + \cos\Theta), \quad (5.135)$$



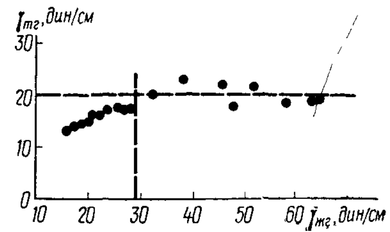


Рис. 5.21. Зависимость расчетной величины $\gamma_{т\,г}$ от ПН жидкости для перфторгептадекановой кислоты.

Рис. 5.22. Зависимость расчетной величины $\gamma_{т\,г}$ от ПН жидкости для полиперфторгептилметакрилата.

который впервые использовал в своих работах Эльтон [96, 97], основываясь на предположении о справедливости правила Антонова при малых величинах краевых углов смачивания. В реальных системах, по нашему мнению, необходимо учитывать изменение напряженности поля поверхностных сил при нанесении жидкости на поверхность полимера. Это связано с тем, что при изменении напряженности поля E меняется поляризация P

$$\varepsilon E = E + 4\pi P. \tag{5.136}$$

Мы можем, однако, использовать условие, при котором нет необходимости учитывать поляризацию. Так как напряженность поля поверхностных сил определяется поверхностным натяжением, то отсутствие изменения поляризации можно ожидать тогда, когда нанесение жидкости не меняет натяжения. Как видно из уравнения (5.90), это возможно в том случае, когда $\cos\Theta = 0$, так как при этом $\gamma_{т\,г} = \gamma_{т\,к}$.

Понятно, что в предлагаемом методе необходимо исключить применение жидкостей, молекулы которых обладают ярко выраженной дифильностью, чтобы избежать изменения ориентации диполей с направлением поля поверхностных сил. При учете поляризации естественно предположить, что, когда $\gamma_{т\,г} > \gamma_{т\,ж}$ из-за деполяризации, рассчитанное значение $\gamma_{т\,г}$ по уравнению (5.135) должно быть заниженным, а когда $\gamma_{т\,г} < \gamma_{т\,ж}$ из-за дополнительной поляризации, величина должна возрастать.

Мы проверили эти предположения прежде всего по литературным данным [78, 98]. На рис. 5.21—5.25 представлены соответствующие расчеты для некоторых веществ. Из рисунков видна такая закономерность: рассчитанная величина $\gamma_{т\,г}$ действительно колеблется около некоторой средней до тех пор, пока поверхностное натяжение жидкости не слишком низко. Когда же поверхностное натяжение (ПН) жидкости приближается к расчетной величине $\gamma_{т\,г}$, тогда

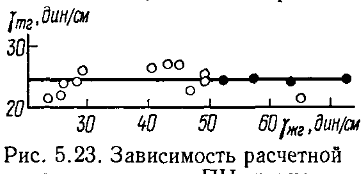


Рис. 5.23. Зависимость расчетной величины $\gamma_{т\,г}$ от ПН жидкости для фторопласта-4:

● — собственные измерения.
○ — литературные данные.

получаются заниженные значения, причем, как это и следует из наших предпосылок, тем ниже, чем меньше γ жидкости. Эффекта, связанного с дополнительной поляризацией, мы пока не наблюдали, так как трудно подобрать жидкости с соответствующим значением γ. Что же касается ртути, то ее γ настолько высоко, что становятся ненадежными измерения краевых углов.

Исходя из изложенного мы предлагаем такой путь определения поверхностного натяжения твердого полимера. Так как вода обладает относительно высоким значением γ, то ее можно использовать для ориентировочной оценки $\gamma_{\text{т г}}$, а затем уточнить полученную величину усреднением данных по измерению другими жидкостями, имеющими поверхностное натяжение выше расчетной величины $\gamma_{\text{т г}}$ на 10—15 дин/см. Конечно, предлагаемый метод нуждается в количественном выяснении влияния эффекта поляризуемости.

Нам кажется существенным остановиться на следствиях, вытекающих из условия (5.134). Оно указывает на то, что разрыв адгезионного соединения должен быть либо когезионным, либо когезионно-адгезионным, что практически всегда наблюдается. Далее, из этого же соотношения следует, что для увеличения прочности адгезионного соединения необходимо увеличить когезионную прочность контактирующих фаз, а это обычно на опыте оправдывается.

Теоретическая попытка оценить свободную поверхностную энергию полимерных материалов на основе вкладов в нее поляризуемости и диамагнитной восприимчивости составляющих макромолекулу групп была предпринята Девисом [99]. Сопоставление полученных данных с оценками из парахоров групп и краевых углов дало хорошее соответствие. Согласно Девису, поверхностное натяжение может быть определено из упрощенного выражения

$$\gamma = 0{,}621\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)\cdot\frac{r_0^4}{V^2}, \qquad (5.137)$$

где r_0 — определяемое из данных по поляризуемости расстояние, при котором потенциал Леннарда — Джонса равен 0; ε — величина энергетического минимума потенциала 6—12 Леннарда — Джонса; V — молярный объем.

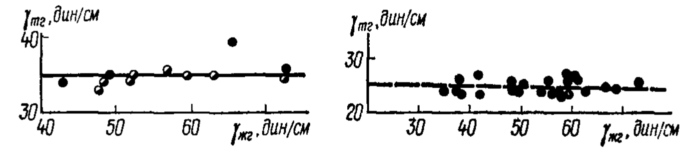


Рис. 5.24. Зависимость расчетной величины $\gamma_{\text{т г}}$ от ПН жидкости для полистирола:

● — собственные измерения.
○ — литературные данные.

Рис. 5.25. Зависимость расчетной величины $\gamma_{\text{т г}}$ от ПН жидкости для парафина.

Как мы видим, термодинамический подход к проблеме является эффективным для предсказания поверхностных свойств полимеров. В этой связи у нас вызывает возражение взгляд Бикермана на γ твердых тел, в том числе полимеров. Он предлагает отказаться от понятия поверхностного натяжения, заменяя его понятием кутикулярных сил, действующих на границе раздела фаз. Конечно, рассмотренные нами термодинамические соотношения относятся к равновесиым процессам, однако такое рассмотрение является фундаментальным в теории поверхностных явлений и единственно этот путь позволяет выяснить причины происходящих явлений. В то же время переход к реальным явлениям делает необходимым рассмотрение неравновесных процессов, как это обычно и делается на практике, например, с использованием уравнений (5.87). По существу спор идет о терминологии: неравновесное поверхностное натяжение или кутикулярные силы. Нам кажется, что введение новых понятий в данном случае нисколько не продвигает вперед наши представления о поверхностных явлениях в твердых полимерах. То же относится к реологической теории адгезии [100] Если ее определить как теорию адгезионной прочности, тогда ясно, что речь идет о неравновесных процессах с привлечением понятий релаксации, течения и пр. Но она никак не может ответить на вопрос о причинах существования адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз. Ведь сами авторы новых представлений не отрицают наличия неоднородности на границе раздела фаз. А в таком случае при механическом воздействии на систему (не обязательно равновесном!) необходимо учитывать существование области, где имеются отклонения от закона Паскаля, и работу деформации A необходимо выразить как

$$\partial\tilde{A} = -P_N dV + \delta A \int\limits_0^\infty (P_N - P_T)\, dz \qquad (5.138)$$

(здесь P_N и P_T — внутренние давления нормально и тангенциально границе раздела) для переходного слоя толщиной δ. Исследователи давно условились называть величину

$$\gamma \equiv \int\limits_0^\delta (P_N - P_T)\, dz \qquad (5.139)$$

натяжением слоя, или просто поверхностным натяжением, и нет никакой нужды называть эту величину как-то иначе: от этого ее физический смысл не изменится.

5.6.2. Использование соотношений, установленных для жидкостей, при оценке поверхностного натяжения твердых полимеров

Перейдем к рассмотрению методов определения ПН, которые используют эмпирические или полуэмпирические соотношения, применяемые для жидкостей. Впрочем, зачастую это не столько методы определения ПН, сколько проверка имеющихся или предлагающихся закономерностей, поэтому и рассмотрение мы проведем с обсуждением этих закономерностей.

Экстраполяция температурной зависимости поверхностного натяжения расплава полимера до комнатной температуры как метод определения ПН твердого полимера распространен относительно широко. Его основной недостаток состоит в том, что при экстраполяции предполагается монотонная, чаще всего линейная, зависимость поверхностного натяжения от температуры при переходе полимера из вязкотекучего в твердое состояние, т. е. предполагается не только отсутствие перехода первого рода и связанного с ним скачка ПН, что имеет место при кристаллизации, но и отсутствие энтропийных изменений. Так как такое допущение во многих случаях неверно даже для расплавов в определенном диапазоне температур [101], оно тем более несправедливо для перехода через область размягчения Ли [102] попытался рассмотреть возможность появления излома на температурной зависимости поверхностного натяжения, интерпретируя переход через область стеклования как переход второго рода. Используя концепцию парахора и дифференцируя соотношение (5.85) по T, он получил

$$d \ln \gamma / dT = -4\alpha. \qquad (5.140)$$

Используя величины коэффициентов расширения $\alpha_ж$ и $\alpha_т$, он попытался рассчитать $(d\gamma/dT)_ж$ и $(d\gamma/dT)_т$. По данным Ли, наклон зависимости $\gamma = f(T)$ выше T_g вдвое больше, чем в стеклообразном состоянии. К сожалению, в расчеты Ли вкралась досадная ошибка, что не позволяет так просто интерпретировать данные по температурной зависимости поверхностного натяжения полимера. Из уравнения (5.140) можно видеть, что если концепция парахора верна, то зависимость $\gamma - T$ нелинейна, так как величины $\alpha_ж$ и $\alpha_т$ постоянны. Так, например, для полистирола у Ли получается

$$(d\gamma/dT)_т = 4\alpha_т\gamma_т = -0{,}029 \text{ дин/(град} \cdot \text{см)}, \qquad (5.141)$$
$$(d\gamma/dT)_ж = 4\alpha_ж\gamma_т = -0{,}064 \text{ дин/(град} \cdot \text{см)}.$$

Но так как $\alpha_т = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$, а $\alpha_ж = 5{,}8 \cdot 10^{-4}$, то выходит из системы (5.141), что $\gamma_т$ одновременно равняется 33,0 и 27,6 дин/см. В то же время по расчету Ли ПН полистирола при температуре стеклования составляет 34,4 дин/см. Правильное использование уравнения (5.140) заключается, по нашему мнению, в интегрировании его

сначала от 200 до 100° С, затем от 100 до 20° С (комнатная температура). Тогда по этому способу мы получаем

$$\ln(\gamma_{T_g}/\gamma_{2000}) = 4\alpha_ж \Delta T = 0{,}232; \quad \gamma_{T_g} = 35{,}3,$$
$$\ln(\gamma_{200}/\gamma_{T_g}) = 4\alpha_т \Delta T = 0{,}0704; \quad \gamma_{T_g} = 37{,}8. \qquad (5.142)$$

Эти значения отличаются от полученных Ли, однако вывод остается верным: в стеклообразном состоянии поверхностное натяжение от температуры зависит слабее, чем в высокоэластичном и вязкотекучем состоянии, т. е. если действительно интерпретировать переход через T_g как переход второго рода, то изменение поверхностной энтропии с температурой в стеклообразном состоянии будет ниже, чем в высокоэластичном и вязкотекучем состоянии, откуда и следует описанная зависимость (см. также рис. 5.26). Если это так, тогда виден и недостаток метода парахоров: он учитывает лишь энтропийные эффекты, связанные с изменением объема , в то время как в твердом полимере очень важную роль играет конфигурационная (конформационная) часть энтропии. Очевидно, отклонения от значения поверхностного натяжения некоторых жидких полимеров, рассчитанных по парахорам, связаны с конформационными переходами, которые не могут быть учтены изменениями плотности системы (см. также [30, 31]). Иначе говоря, необходимо было ввести инкременты парахоров, учитывающие структурные особенности полимерной цепи, что опять-таки требует независимого метода определения поверхностного натяжения, т. е. делает задачу неразрешимой.

Из других соотношений между объемными и поверхностными свойствами используется связь между плотностью энергии когезии (ПЭК) и ПН аналогично уравнениям (5.69) и (5.71). Однако сравнение идет, к сожалению, с величинами γ_c, т. е. используется обычное замыкание круга. Интересно отметить, что в работе Бона и Аарстена [103] мы встречаем тот редкий случай, когда проведена оценка коэффициента корреляции. Расчет их основан на уравнении

$$ПЭК = \delta^2/V = A_p (l_u/V_u)^{1/2} \gamma_{т\,г}, \qquad (5.143)$$

где l_u — сумма межатомных расстояний в повторяющем звене полимера; V_u — сумма объемных инкрементов различных групп в звене (еще один вариант выбора кинетически активной единицы цепи!); A_p — полуэмпирический коэффициент, полученный на основе статистики идеального газа (!). Как обычно, использованы величины плотности энергии когезии, полученные из расчета параметра растворимости, а также величины γ_c. При этом получено $A_p = 11{,}5 \pm 1{,}2$. С учетом изложенных нами соображений и результатов недавних ис-

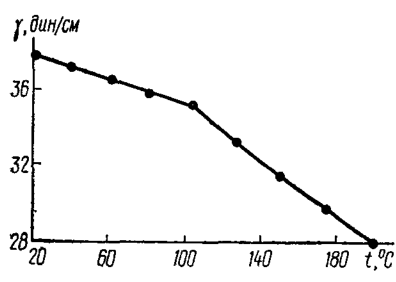


Рис. 5.26. Расчет температурной зависимости ПН полистирола.

следований [3] это говорит лишь о том, что γ_c действительно обладает информационной ценностью, но не больше. Впрочем, сам Зисман [68] никогда на большем не настаивал.

Наконец, остановимся на методе концентрационной экстраполяции [38, 104]. Этот метод предполагает, конечно, наличие надежного уравнения изотермы поверхностного натяжения бинарных растворов.

Таблица 5.2

СРАВНЕНИЕ ВЕЛИЧИН $\gamma_{\text{т г}}$, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Полимер	Метод концентрационной экстраполяции	Метод Эльтона
Полидиэтиленадипинат	39,7	40,3
Полиуретан	40,7	41,0
Полистирол изотактический	44,6	43,0
Поликапроамид	55,0	55,0

Выше мы подробно рассмотрели этот вопрос и показали недостатки существующих уравнений, а также преимущества нашего уравнения (см. уравнение (5.57)). Напомним только, что в литературе известны эмпирические уравнения для растворов твердых полимеров, однако их пригодность оценена по результатам сравнения с данными, полученными методом температурной экстраполяции, поэтому опираться на них совершенно невозможно. Поскольку в данном случае речь идет лишь об аморфных полимерах, то мы вправе воспользоваться полученным нами уравнением для оценки ПН растворенного вещества, причем неважно, понижает или повышает полимер поверхностное натяжение растворителя. Так, если полимер — тензид, тогда по уравнению (5.57) находят величину γ_2, используя, например, уравнение

$$\gamma_2 = (\gamma'\gamma'' - (\gamma''')^2)/(\gamma' + \gamma'' - 2\gamma'''), \qquad (5.144)$$

где γ' и γ'' — значения ПН раствора при концентрациях C_1 и C_2, а γ''' — значение ПН при $C_3 = \sqrt{C_1 \cdot C_2}$. Если же полимер инактивен, тогда искомой величиной будет γ_1. В этом случае можно воспользоваться уравнением (5.57) в логарифмической форме

$$\lg(\gamma - \gamma_2) = \lg(\gamma_1 - \gamma_2) + b \lg C \qquad (5.145)$$

и, построив график в координатах $\lg(\gamma - \gamma_2) - \lg C$, найти по пересечению с осью ординат величину $\lg(\gamma_2 - \gamma_2)$ и отсюда γ_1.

Мы попытались сравнить величины поверхностного натяжения полимеров, полученные по уравнениям (5.57) и (5.135) (табл. 5.2).

Из табл. 5.2 видно хорошее совпадение результатов, полученных различными методами, что позволяет нам говорить об определенной достоверности этих результатов. Конечно, полная достоверность может быть достигнута лишь в процессе дальнейших исследований.

Из рассмотренных методов определения поверхностного натяжения твердых полимеров мы можем сделать вывод, что пока наиболее надежными являются уточненный метод Эльтона и метод концентрационной экстраполяции поверхностного натяжения растворов.

* * *

Как видно из изложенного, если проблема теоретического описания поверхностного натяжения растворов полимеров может еще рассматриваться как основанная на современных представлениях о свойствах растворов полимеров, то в области поверхностного натяжения твердых полимеров существующие теоретические представления весьма скудны и не опираются на достаточные термодинамические или структурные основания. Бóльшая часть рассмотренных нами результатов определения поверхностного натяжения основана на подходах, в равной мере применимых к полимерным и неполимерным телам, как к обычным органическим стеклам. Учет специфики строения полимерных тел и макромолекул пока отсутствует. Можно указать по крайней мере на два обстоятельства, которые будут существенно определять поверхностные свойства полимерных тел. Это — гибкость цепи и полидисперсность. Первый фактор должен приводить к изменению конфигурационного набора макромолекул в поверхностном слое, а отсюда к изменению его плотности, коэффициента расширения и др. Эти эффекты могут привести к существенной неоднородности поля поверхностных сил, в том числе неприменимости простой гипотезы аддитивности полярных и дисперсионных компонентов (см., например, [105]). Этот же фактор ведет к возможности изменения поверхностных свойств при различных чисто физических взаимодействиях.

Полидисперсность полимеров при одинаковой средней молекулярной массе также будет вносить существенный вклад в величину поверхностного натяжения вследствие различий в поверхностной активности и поверхностном натяжении отдельных фракций. Это в равной мере будет отражаться на поверхностном натяжении растворов полимеров. Ряд теоретических проблем, подлежащих разрешению в будущем, обсужден Гудом [68]. К ним относится теоретическое обоснование расчетов величины Ф, теоретическое исследование смачивания смесями жидкостей, определение общей межфазной энергии и межфазной энтропии с позиций статистической термодинамики и некоторые другие.

Таким образом, в достаточно подробно разработанной термодинамике растворов полимеров и термодинамике твердого состояния имеется еще существенный пробел, относящийся к термодинамике поверхностных явлений. Интенсивное развитие физико-химии композиционных полимерных материалов, в которых основные свойства определяются явлениями, проходящими на границе раздела фаз, будет стимулировать, как мы надеемся, дальнейший прогресс в изучении поверхностного натяжения полимеров и связанных с ним проблем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gaines G. L.* Surface and interfacial tension of polymer liquids — a review.— Polym. Eng. Sci., 1972, **12**, N 1, p. 1—11.
2. *Wu S.* Interface and surface tension of polymers.— J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. C, 1974, **10**, N 1, p. 1—73.
3. *Lipatov Y., Feinerman A.* Surface tension and surface free energy of polymers.— Adv. Colloid and Interface Sci., 1979, **11**, N 3, p. 125—234.
4. *Frisch H., Gaines G. L., Schonhorn H.* Polymer surface.— In: Treatise of solid state chemistry. New York; London, 1976, vol. 6B. Surfaces 2, p. 343—412.
5. *Файнерман А. Е.* Новое в определении поверхностного натяжения твердых полимеров.— В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев : Наук. думка, 1975, с. 17—29.
6. *Gibbs J. W.* The collected works.— New York : Longmans, Green and Co, 1931.— Vol. 1. 219 p.
7. *Adamson A. W.* Physical chemistry of surfaces.— New York : Interscience publ., 1967.— 48 p.
8. *Gugenheim E. A.* Thermodynamics of interfaces in systems of several components.— Trans. Faraday Soc., 1940, **36**, p. 397—412.
9. *Русанов А. И.* Фазовые равиовесия и поверхностные явления.— Л. : Химия, 1967.— 386 с.
10. *Бенсон Г., Юн К.* Поверхностная энергия и поверхностное натяжение кристаллических тел.— В кн.: Межфазовая граница газ — твердое тело. М. : Мир, 1970, с. 172—229.
11. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях.— М. : Изд-во иностр. лит., 1963.— 284 с.
12. *Siow K. S.* Surface thermodynamic of polymer solutions.— J. Chem. Phys., 1973, **77**, N 3, p. 356—365.
13. *Hill T. L.* Statistical mechanics.— New York : McGrow-Hill Book Co, 1958.— 485 p.
14. *Lipatov Yu.* The iso-free volume state and glass transitions in amorphous polymers.— Adv. Polym. Sci., 1978, **26**, p. 63—104.
15. *Lee L. H.* Adhesion of high polymers. IV. Relationship between surface wettability and bulk properties properties of high polymers.— Adv. Chem. Ser., 1968, N 87, p. 106—123.
16. *Schonhorn H.* Theoretical relationship between surface tension and cohesive energy density.— J. Chem. Phys., 1965, **43**, N 6, p. 2041—2043.
17. *Siow K. S., Patterson D.* The prediction of surface tension of liquid polymers.— Macromolecules, 1971, **4**, N 1, p. 26—30.
18. *Roe R.-J.* Hole theory of surface tension of polymer liquids.— Proc. Nat Acad. Sci. USA, 1966, **56**, N 3, p. 819—824.
19. *Bonn R., van Aarsten J. J.* Solubility of polymer in relation to surface tension and index of refraction.— Eur. Polym. J., 1972, 8, N 9, p. 1055—1066.
20. *Wu S.* Estimation of the critical surface tension for polymers from molecular constitution by a modified Hildebrand — Scott equation.— J. Phys. Chem., 1968, **72**, N 9, p. 3332—3334.
21. *Patterson D., Rastogi A.* The surface tension of polyatomic liquids and the principle of corresponding states.— J. Chem. Phys., 1970, **74**, N 5, p. 1067—1071.
22. *Flory P.* Principlex of polymer chemistry.— N.V.:D Willy and Sonc., 1953, 476 p.
23. *Prigogine J.* The molecular theory of solutions.— Amsterdam : Nord Holland publ. co., 1957.— 348 p.
24. *Patterson D., Blattacharya S. N., Picker P.* Thermodynamics of chain molecule mixtures: heats of mixing of linear methylsiloxanes.— Trans. Faraday Soc., 1968, **64**, pt 3, p. 648—661.
25. *Lagrand D. G., Gaines G. L.* The molecular weight dependence of polymer surface tension.— J. Colloid and Interface Sci., 1969, **31**, N 2, p. 162—167.
26. *Bender G. W., Lagrand D. G., Gaines G. L.* Molecular weight dependence of surface tension and refractive index for some polyethylene oxide derivative.— Macromolecules, 1969, **2**, N 6, p. 681—682.

27. *Fox T. G., Flory P.* The glass temperature and related properties of polystyrene : Influence of molecular weight.— J. Polym. Sci., 1954, **14**, N 75, p. 315—319.
28. *Boyer R.* The relation of transition temperatures to chemical structure of high polymers.— Rubber Chem. and Techn., 1963, **36**, N 5, p. 1303—1421.
29. *Nose T.* A hole theory of polymer liquids and glasses. V. Surface tension of polymer liquids.— Polym. J., 1972, **3**, N 1, p. 1—11.
30. *Файнерман А. Е., Липатов Ю. С., Майструк В. К.* О зависимости свойств монослоев олигомеров от степени полимеризации.— Докл. АН СССР, 1968, **178**, № 5, с. 1129—2231.
31. *Lipatov Yu., Lobodina A., Maistruk V. et al.* Anomaly in the molecular weight dependence of surface tension of molten polyethers. Evidence of chain folding.— Macromolecules, 1974, **7**, N 2, p. 255—256.
32. *Robertson R. E.* Polymer order and polymer density.— J. Phys. Chem., 1965, **69**, N 5, p. 1575—1578.
33. *Ono S.* Statistical thermodynamics of critical and surface phenomena.— Mem. Faculty Eng. Kyushu Univ., 1947, **10**, p. 195—255.
34. *Prigogine J., Marechal J.* The influence of difference in molecular size on the surface tension of solutions. IV.— J. Colloid Sci., 1952, **7**, N 2, p. 122—127.
35. *Gaines G. L.* The surface tension of polymer solutions. I. Solutions of poly (dimethylsiloxane).— J. Phys. Chem., 1969, **73**, N 9, p. 3143—3150.
36. *Пугачевич П. П., Бегляров Э. М.* О поверхностных свойствах бинарных растворов молекул разных размеров.— В кн.: Поверхностные явления в полимерах : Тр. коллоквиума. Киев : Наук. думка, 1971, вып. 1, с. 16—18.
37. *Пугачевич П. П., Бегляров Э. М.* Расчет поверхностных свойств бинарных атермических растворов гибких полимерных молекул методом Гугенгейма.— В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев : Наук. думка, 1972, с. 5—10.
38. *Lipatov Yu., Feinerman A.* The concentration dependence of surface tension of polymer solutions.— J. Adhesion, 1971, **3**, N 1, p. 3—12.
39. *Feinerman A. E.* Über die Oberflächenspannungsisotherme von binaren Mischungen.— J. Colloid Polym. Sci., 1974, **252**, N 7/8, S. 582—585.
40. *Терлецкий Я. П.* Статистическая физика.— М. : Высш. школа, 1973.— 278 с.
41. *Eberhart J. G.* The surface tension of binary liquid mixtures.— J. Phys. Chem., 1966, **70**, N 4, p. 1183—1186.
42. *Hilderbrand J. R., Scott R. L.* Solubility of non electrolytes.— New York : Reinhold publ. co, 1950.— 402 p.
43. *Hobin T. P.* Surface tension in relation to cohesive energy with particular reference to hydrocarbon polymers.— J. Adhesion, 1972, **3**, N 3, p. 237—247.
44. *Привалко В. П., Липатов Ю. С.* Поверхностное натяжение расплавов линейных полимеров.— В кн.: Структура и свойства поверхностных слоев полимеров. Киев : Наук. думка, 1972, с. 32—39.
45. *Привалко В. П., Липатов Ю. С.* Конформации макромолекул в кристаллическом состоянии и в идеальном растворителе.— Докл. АН СССР, 1971, **198**, № 5, с. 1127—1130.
46. *Kammer H.* Statistische Berechnung der Oberflächenspannung von Polymerschmelzen.— J. phys. Chem. Leipzig, 1974, **255**, N 3, S. 407—412.
47. *Kammer H.* Grenzflächenerscheinungen in Polymerschmelzen. III. Eine quasithermodynamische Theorie der Oberflächenregion von geschmolzenen Polymeren.— Faserforsch. und Textiltechnik., 1977, **28**, N 1, S. 27—30.
48. *Steward C. W., von Frankenberg C. A.* Significant structure theroy of the surface tension of polyethylene.— J. Polym. Sci. A-2, 1968, **6**, N 9, p. 1686—1688.
49. *Edwards H.* Surface tension of liquid polyisobutylenes.— J. Appl. Polym. Sci., 1968, **12**, N 10, p. 2213—2224.
50. *Wu S.* Surface and interfacial tension of polymer melts.— J. Colloid and Interface Sci., 1969, **31**, N 2, p. 153—161.
51. *Allan G., Neogi A.* Copolymer characterization by surface tension.— J. Appl. Polym. Sci., 1970, **14**, N 4, p. 999—1005.
52. *Ягнятинская С. М., Каплунова Л. Я., Воюцкий С. С.* К определению поверхностного натяжения аморфных полимеров.— Журн. физич. химии, 1970, **44**, № 6, с. 1445—1449.

53. *Jain K. C., Shastry V. R.* Surface tension of binary solutions.— J. Indian Chem. Soc., 1973, **50**, N 7, p. 417—472.
54. *Сафонов Г. П., Энтелис С. Г.* Поверхностные свойства н парахор жидких полиэфирдиолов.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1967, **9**, № 9, с. 1909—1913.
55. *Липатов Ю. С., Лободина А. П., Майструк В. К., Привалко В. П.* Поверхностное натяжение расплавов узких фракций полиэтилена.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1973, **15**, N 10, с. 725—726.
56. *Привалко В. П., Липатов Ю. С., Лободина А. П.* Температурная завнсимость поверхностного натяжения расплавов олиготетраметиленгликолей в области структурного перехода.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1975, **17**, № 4, с. 336—338.
57. *Privalko V., Lipatov Yu., Lobodina A.* Interpretation structurelle de la variation anomale de la densité á l'état fondu de quelques polymères en fonction de leurs masses moléculaires.— Makromol. Chem., 1974, **175**, p. 2765—2767.
58. *Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Гарбер Н. М.* Влияние молекулярного веса на скорость кристаллизации полиэтиленглнколя.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1971, **13**, N 9, с. 637—641.
59. *Мышко В. И., Веселовский Р. А., Липатов Ю. С.* Исследование нзменений свободной поверхностной энергии при образовании твердых полимеров из жидких смол.— Высокомолекуляр. соеднннення. Сер. Б, 1971, **13**, № 2, с. 114—117.
60. *Мышко В. И., Веселовский Р. А., Липатов Ю. С.* Исследование измененця поверхностного натяжения при полимеризации олигомера в присутствии ПАВ.— Синтез и физико-химия полимеров, 1971, вып. 9, с. 123—127.
61. *Мышко В. И., Веселовский Р. А., Липатов Ю. С.* Изменение свойств поверхностно-активных веществ в процессе полимеризации олигомеров.— Укр. хим. журн., 1973, **39**, № 5, с. 465—471.
62. *Бартенев Г. М.* Состояние и перспективы развития физической теории хрупкой прочности полимеров.— Механика полимеров, 1966, № 5, с. 700—721.
63. *Bartenev G. M., Akopjan A. A.* Die freie Oberflächenenergie der Polymeren und die Methoden zu Ihrer Bestimmung.— Plaste und Kautschuk, 1969, **16**, N 9, S. 655—659.
64. *Гегузин Я. Е., Овчаренко Н. Н.* Поверхностная энергия и процессы на поверхноети твердых тел.— Успехи физ. наук, 1962, **76**, № 2, с. 320—328.
65. *Царев П. К., Липатов Ю. С.* Определение толщины поверхностных слоев и поверхностного натяжения.— В кн.: Структура и свойства поверхностных слоев полимеров. Киев : Наук. думка, 1972, с. 14—20.
66. *Good R.* Surface free energy of solids and liquids. Thermodynamics, molecular forces and structure.— J. Colloid and Interface Sci., 1977, **59**, N 3, p. 398—419.
67. *Zisman W. A.* Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitutions.— Adv. Chem. Ser., 1964, **43**, N 1, p. 1—17.
68. *Zisman W. A.* Influence of constitution on adhesion.— Ind. Eng. Chem., 1963, **55**, N 1, p. 18—24.
69. *Beniter R., Contrerars S., Goldfarb J.* Dispersion of methylated silica in mixed solvents. J. Colloid a. In terface Sci., 1971, **36**, № 1. p. 146—150.
70. *Gardon J. L.* Relationship between cohesive energy densities of polymers and Zisman's critical surface tension.— J. Phys. Chem., 1963, **67**, N 9, p. 1935—1936.
71. *Wolfram E.* Adhäsion von Flüssigkeiten an Kunstoffoberflächen.— Kolloid-Z.+ Z. Polym., 1962, **182**, N 1/2, S. 75—85.
72. *Levine M., Ilka G., Weiss P.* Relation of the critical surface tension of polymers to adhesion.— J. Polym. Sci. B, 1964, **2**, N 9, p. 915—919.
73. *Kroser S.* The influence of interfacial tension on the size of the precipitated aggregate from poly (vinyl chloride) solutions.— J. Polym. Sci. B, 1965, **3**, N 6, p. 433—436.
74. *Sell P.-J., Neuman A. W.* Ein Verfahrung zur Bestimmung der Oberflächenspannungen und Grenzflächenspannungen von Festkörpern.— Z. phys. Chem., 1964, **41** (NF), N 3/4, S. 191—196.
75. *Neuman A. W., Sell P.-J.* Über einen Zusammenhang zwischen Randwinkel, Kohäsion und Adhäsion.— Z. Phys. Chem., 1965, **44** (NF), N 5/6, S. 389—391.

76. *Sell P.-J.* Erwiederung auf die vorhergehende Bemerkungen von E. Wolfram.— Z. Phys. Chem., 1963, **39** (NF), N 5/6, S. 322—336.
77. *Driedger O., Newman A. W., Sell P.-J.* Über die grenzflächenenergetishe Zustandfunktion. II. Bezieung zwischen den grenzlächenenergetischen Grundgrossen für kleine und grosse Energiewerte.— Kolloid-Z.+ Z. Polym., 1965, **201**, N 1, S. 52—57.
78. *Driedger O., Neuman A. W., Sell P.-J.* Über die grenzflächenenergetische Zustandfunktion.— Kolloid-Z.+ Z. Polym., 1965, **204**, N 1/2, S. 101—105.
79. *Good R. J., Girifalko L. A.* A theory for estimation of surface and interfacial energies. 1. Derivation and application to interfacial tension.— J. Chem. Phys. 1957, **61**, № 7, p. 904—909.
80. *Girifalko L. A., Good R. J.* A theory for the estimation of surface and interface energies. III. Estimation of surface of solid from contact angle data.— J. Phys. Chem., 1960, **64**, N 5, p. 561—565.
81. *Philipps M. C., Riddiford A. C.* Estimation of the free surface energy of low energy solids from contact angle measurements.— J. Chem. Soc. A, 1966, N 8, p. 978—980.
82. *Fowkes F.* Dispersion force contribution to surface and interfacial tenisons, contact angles and heat of immersion.— Adv. Chem. S, 1964, **43**, N 1, p. 99—111.
83. *Ownes D. K., Wendt R. C.* Estimation of the surface free energy of polymers.— J. Appl. Polym. Sci., 1969, **11**, N 8, p. 1741—1747.
84. *Roe R.-J.* Interfacial tension between polymer liquids.— J. Colloid and Interface Sci., 1969, **31**, N 2, p. 228—235.
85. *Dann J. R.* Forces involved in the adhesive process. 1. Critical surface tension of polymeric solids as determined with polar liquids.— J. Colloid and Interface Sci., 1970, **32**, N 2, p. 302—320.
86. *Tamai Y., Makuuchi K., Suzuki M.* Experimental analysis of interfacial forces at the plane surface of solid.— J. Phys. Chem., 1967, **71**, N 13, p. 4176—4179.
87. *Kaeble D. H.* Dispersion-polar tension properties of organic solids.— J. Adhesion, 1970, **2**, N 1, p. 66—81.
88. *Wu S.* Polar and nonpolar interactions in adhesion.— J. Adhesion, 1973, **5**, N 1, p. 39—55.
89. *Good R. J.* A comparison of contact angle interpretation.— J. Colloid and Interface Sci., 1973, **44**, N 1, p. 63—71.
90. *Panzer J.* Components of solid surface free energy from wetting measurements.— J. Colloid and Interface Sci., 1973, **44**, N 1, p. 142—161.
91. *Bikerman J. J.* On a theory of interfacial tension.— J. Adhesion, 1971, **3**, N 1, p. 19—22.
92. *Fowkes F. M.* Donor-acceptor interaction at interfaces.— J. Adhesion, 1972, **4**, N 2, p. 155—159.
93. *Dann J. B.* Nondispersion forces at solid-liquid interfaces.— J. Colloid and Interface Sci., 1970, **32**, N 2, p. 321—331.
94. *Sharfin F. G., Zisman W. A.* Critical surface tension spreading on a liquid substrate.— J. Phys. Chem., 1967, **71**, N 5, p. 1309—1316.
95. *Lipatov Yu., Feinerman A.* What is the reason for adhesion and adhesive joint strenght.— J. Adhesion, 1974, **6**, N 1/2, p. 165—167.
96. *Elton G. A.* Contact angles and surface tension in liquid-solid systems.— J. Chem. Phys., 1951, **19**, N 8, p. 1066.
97. *Mitchell S. W., Elton G. A.* Calculated surface tensions of some organic substances in the solid state.— J. Chem. Soc., 1953, N 3, p. 839—847.
98. *Jahn H., Schröder E., Thinius K.* Zur Metodik der Untersuchung grenzflächenenergetischer Daten an Plastfolien.— Plaste und Kautschuk, 1970, **17**, N 9, S. 648—652.
99. *Davis B. W.* Estimation of surface free energy of polymeric materials.— J. Colloid and Interface Sci., 1977, **39**, N 3, p. 420—428.
100. *Sharpe L.* The interphase in adhesion.— J. Adhesion, 1972, **4**, N 1, p. 51—64.
101. *Бойер Р.* Высокотемпературный переход в аморфном атактическом полистироле.— В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М. : Мир, 1968, с. 305—322.

102. *Lee L. H.* Phase transitions and surface tension of glassy and crystalline polymers.— Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1970, **11**, N 2, p. 1277—1288.
103. *Bonn R., van Aarsten J. J.* Solubility of polymers in relation to surface tension and index of refraction.— Eur. Polym. J., 1972, 8, N 9, p. 1055—1066.
104. *Файнерман А. Е., Липатов Ю. С., Вологина Л. Н.* Концентрацнонная зависимость поверхностного натяжения растворов поверхностно-инактивных веществ.— В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев : Наук. думка, 1971, с. 13—17.
105. *Файнерман А. Е., Липатов Ю. С., Вологина Л. Н.* Определение краевых углов смачивания на сшитых полиуретанах.— Синтез и физико-химия полимеров, 1971, № 8, с. 131—133.
106. *Schultz I., Stutsumi K., Donmet J.* Surface properties of high-energy solids. I. Determination of the dispersive components of the surface free energy of mica and its energy of adhesion to water and *n*-alkanes.— J. Colloid and Surface Sci., 1977, **59**, N 2, p. 272—276.
107. *Schultz I., Tsutsumi K., Donnet J.* Determination of the nondispersive components of the surface free energy of mica and its energy of adhesion to polar liquids.— J. Colloid and Surface Sci., 1977, **59**, N 2, p. 277—282.
108. *Matsunaga T.* Surface free energy analysis of polymers and its relation to surface composition.— J. Appl. Polym. Sci., 1977, **21**, N 12, p. 2847—2854.

Глава 6 ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ И ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ

6.1. ВВЕДЕНИЕ

Межфазные явления на границе раздела полимер — полимер определяются характером термодинамического взаимодействия компонентов на этой границе. Вопросам термодинамики смешения полимеров и их термодинамической совместимости посвящены работы [1—5]. В соответствии с основными положениями термодинамики образование устойчивой системы должно сопровождаться убылью свободной энергии

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m, \quad \Delta G_m < 0.$$

Это условие выполняется, если $\Delta H_m < 0$, $T\Delta S_m > 0$ или когда $\Delta H_m > 0$, но $|\Delta H_m| < |T\Delta S_m|$.

Для описания термодинамических свойств смесей полимеров Скотт [6] и Томпа [7] применили теорию Флори—Хаггинса для растворов полимеров в низкомолекулярных жидкостях [8]. Было получено уравнение Гиббса для свободной энергии смешения двух полимеров

$$\Delta G_m = \frac{RTV}{V_c}\left[\frac{\varphi_2}{r_2}\ln\varphi_2 + \frac{\varphi_3}{r_3}\ln\varphi_3 + \chi_{23}\varphi_2\varphi_3\right],$$

где V — общий объем смеси; V_c — объем сегмента, который выбирается равным объему наименьшей повторяющейся единицы цепи, причем одинаковым для обоих компонентов смеси; r_2 и r_3 — число сегментов полимеров A и B; $r_i = V_i/V_c$, где V_i — молярный объем компонента i; φ_2 и φ_3 — объемные доли компонентов A и B; χ_{23} — параметр взаимодействия, относящийся к энтальпии взаимодействия между сегментами, каждый из которых имеет объем V_c.

Смесь оказывается в критической точке тогда, когда

$$\frac{\partial^2\Delta G_m}{\partial\varphi_2^2} = \frac{\partial^3\Delta G_m}{\partial\varphi_2^3} = 0,$$

а критические значения концентрации и параметра взаимодействия равны

$$(\varphi_0)_{крит} = \frac{r_2^{1/2}}{r_2^{1/2} + r_3^{1/2}},$$

$$(\chi_{2\,3})_{крит} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{r_2^{1/2}} + \frac{1}{r_3^{1/2}}\right]^2. \quad (6.1)$$

Как видно из уравнения (6.1), $(\chi_{2\,3})_{крит}$ при больших молекулярных массах смешиваемых полимеров должно быть очень малым и при $M \to \infty$ полимеры будут несовместимы при любой, даже очень малой положительной теплоте смешения.

При этом уравнения для спинодали (кривой, разделяющей область абсолютно неустойчивых смесей) имеют вид

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_2^2} = 0, \quad \chi_{2\,3(сп)} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{r_{2\,(ср)}} + \frac{1}{r_{3(сп)}}\right]. \quad (6.2)$$

Полагая, что химический потенциал полимера A одинаков в двух сосуществующих фазах, Скотт получил уравнения для бинодали (кривой на фазовой диаграмме, определяющей область метастабильного состояния)

$$\ln \varphi_2' + \left(1 - \frac{r_2}{r_3}\right)\varphi_3' + r_2\chi_{2\,3}(\varphi_3')^2 =$$

$$= \ln \varphi_2'' + \left(1 - \frac{r_2}{r_3}\right)\varphi_3'' + r_2\chi_{2\,3}(\varphi_3'')^2; \quad (6.3)$$

$$\ln \varphi_3' + \left(1 - \frac{r_3}{r_2}\right)\varphi_2' + r_3\chi_{2\,3}(\varphi_2')^2 =$$

$$= \ln \varphi_3 + \left(1 - \frac{r_3}{r_2}\right)\varphi_2'' + r_3\chi_{2\,3}(\varphi_2'')^2, \quad (6.4)$$

где один штрих соответствует одной фазе, а два — другой. Для использования уравнений (6.2) — (6.4) параметр $\chi_{2\,3}$ рассчитывается таким образом:

$$\chi_{2\,3} = \frac{V_c}{RT}(\delta_2 - \delta_3)^2. \quad (6.5)$$

Здесь δ_2 и δ_3 — параметры растворимости компонентов.

На основе представлений, вытекающих из теории Скотта, в работах [9, 10] был предложен метод предсказания совместимости полимерных пар в блоке. В основу его положено сравнение рассчитанных по уравнению (6.5) значений $\chi_{2\,3}$ и $(\chi_{2\,3})_{крит}$, найденных по уравнению (6.1). Если $\chi_{2\,3} < (\chi_{2\,3})_{крит}$, то два полимера должны быть несовместимыми при том же соотношении, которое выбирается при расчете параметров взаимодействия (см. (6.1)).

Отметим, что параметр $\chi_{2\,3}$ учитывает только энтальпию взаимодействия макромолекул при таком расчете.

При применении теории Флори — Хаггинса к системам, которые отличаются по размерам макромолекул, необходимо учитывать и энтропийный вклад в χ_{23}, обычно принимаемый малым для смесей полимеров. В работе [10] были рассчитаны значения χ_{23} для систем, у которых величина $\Delta H_м$ меньше, чем значения $T\Delta S_м$. Если различие между плотностями энергии когезии двух смешиваемых полимеров меньше, чем 0,016 кал/см^3, то имеется возможность взаимной растворимости, какой бы ни был знак теплоты смешения.

Параметр взаимодействия χ_{23} является, таким образом, основной термодинамической величиной, характеризующей взаимодействия двух полимерных фаз (4.5).

6.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ χ_{23} В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ

В настоящее время работ, где был определен параметр термодинамического взаимодействия χ_{23}, очень мало. Однако уже имеющиеся данные свидетельствуют о чрезвычайно малом значении χ_{23} по сравнению с χ_{12} и χ_{13} (см., например, табл. 6.1). Объяснение низким значениям параметра χ_{23} было предложено Алленом, Джи и Нихольсоном [11]. Эти авторы предположили, что в тройных растворах два полимера реально полностью не смешиваются, т. е. число контактов 2—3 намного меньше, чем должно быть при свободном смешении. Стремление избежать перекрывания клубков должно приводить к отталки-

Таблица 6.1

ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ χ_{23} ДЛЯ РАЗНЫХ СИСТЕМ

Система	χ_{23} (на сегмент)
ПС (1,94) — ПИБ (1,50) — толуол	0,0289 (χ_{12} = 0,43) 0,0314—0,0405 (χ_{13} = 0,47)
ПС (5,26) — ПИБ (6,70) — толуол	0,0163 (χ_{12} = 0,44) 0,0181—0,0224 (χ_{13} = 0,47)
ПС (24,00) — ПИБ (24,40) — толуол	0,008 (χ_{12} = 0,45) 0,0070—0,0106 (χ_{13} = 0,48)
ПС (10,00) — ПИБ (15,00) — CCl_4	0,011
ПС — ПБД	0,03
ПС — ПММА	0,01
ПММА — ПВДФ	—0,295
ПЭМА — ПВДФ	—0,34
ПММА — ПЭМА с ПВДФ	+0,005
ПС — ПВМЭ	От —0,75 до —0,2
ПЭГ (0,006) — ППГ (0,010)	0,13
ПЭГ (0,006) — ППГ (0,015)	0,16
ПЭГ (0,006) — ППГ (0,0202)	0,17
ПЭГ (0,15) — ППГ (0,0105)	0,12

ванию клубков и тенденции к сегрегации двух полимерных компонент.

Как показано в работе [12], отталкивание клубков, вызванное добавлением второго компонента, действительно должно быть большим, поскольку простой расчет пространства, занимаемого молекулами в этом случае, показывает, что оно гораздо меньше, чем следует из радиусов инерции клубков. Ямакава и Фуджии [13] полагают, что взаимодействие полимерных сегментов в разбавленном растворе отличается от того, которое имело бы место для малых молекул, и приписывают это меньшему числу степеней свободы, каким обладают несвязанные в цепочку малые молекулы Во всяком случае, для полимерных пар параметр термодинамического взаимодействия $\chi_{2\,3}$ (на сегмент) очень мал даже при критических условиях (см. табл. 6.1) и уменьшается с увеличением молекулярной массы смешиваемых полимеров.

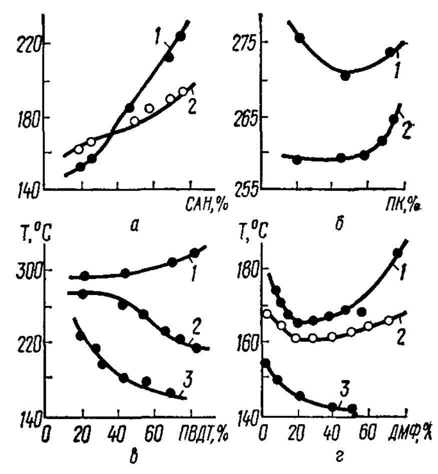


Рис. 6.1. Кривые точек помутнения для следующих систем:

а — поликапролактон (M = 10 000) — ПК-29 000, поликапролактон (M= 40 000) — ПК-29000; *б*—поливинилидеифторид (M= = 88 000) — ПМА, поливинилиденфторид (M = 88 000) — ПЭА и поливинилиденфторид (M = 88 000) — ПЭМА-762 000; *в* — смесь ПММА (M = 45 000) — сополимер стирола с акрилонитрилом (28 мас. % АН) (M= 88 600) при составе 0,5 : 0,5 с ДМФ; *г* — та же смесь при соотношении ПММА: САН = 0,75 : 0,25 с ДМФ и смесь ПММА (M = 100 000) — САН при соотношении ПММА : САН = 0,5 : 0,5 с ДМФ

Эти факты подтверждают ранее высказанное Флори предположение, что полимеры с высокими молекулярными массами могут быть совместимы в основном в том случае, когда $\chi_{2\,3}$ отрицателен, т. е. когда взаимодействия типа 2—3 преобладают над взаимодействиями типа 2—2 и 3—3, что может иметь место при наличии в системе специфических взаимодействий. Однако отрицательные значения $\chi_{2\,3}$ характерны для систем с нижней критической температурой смещения (НКТС) (как это было показано Мак Мастером на модельных системах [14]). И, действительно, большинство изученных полимерных пар показывают наличие нижней критической температуры смешения [14, 15] (см., например, рис. 6.1).

Как уже отмечалось, работ, где был определен параметр $\chi_{2\,3}$, очень мало. Это связано с большими экспериментальными трудностями определения этого параметра в случае полимерных смесей. С этой точки зрения нам представляется, что одним из наиболее простых и доступных методов определения этого параметра может стать метод обращенной газовой хроматографии. Применение его с использованием соответствующих термодинамических теорий растворов полимеров позволяет определить как параметр $\chi_{2\,3}$, так и параметр контактных взаимодействий новой теории Флори $X_{2\,3}$ в широком

диапазоне температур и составов. Отметим, что с помощью этого метода имеется возможность одновременно определить температуру стеклования или плавления компонент в смеси, обнаружить наличие переходной области в двухфазных смесях, определить ее долю и температуру перехода, характер специфических взаимодействий в системе и их изменения с температурой и др. [4, 5].

Поскольку метод обращенной газовой хроматографии начали применять для этих целей сравнительно недавно и он мало освещен в отечественной литературе, целесообразно вкратце рассмотреть некоторые основы его применения для определения термодинамических параметров взаимодействия.

Основным определяемым параметром в обращенной газовой хроматографии является величина удельного удерживаемого объема V_g, по которому, используя соответствующие уравнения теорий для химического потенциала растворителя в растворе, определяются параметры термодинамического взаимодействия Флори — Хаггинса $\chi_{1\,2}$ и контактных взаимодействий новой теории Флори для жидких смесей:

$$\frac{\mu_1-\mu_1^0}{RT}=\chi_{1\,2}=\ln\left(\frac{a_1}{w_1}\right)^{\infty}=\ln\frac{273{,}2Rv_2}{V_gP_1V_1}-\left(1-\frac{V_1}{V_2}\right)-$$
$$-\frac{P_1}{RT}(B_{1\,1}-v_1),$$

$$\frac{\mu_1-\mu_1^0}{RT}=\chi_{1\,2}^*=\ln\left(\frac{a_1}{w_1}\right)^{\infty}=\ln\frac{273{,}2Rv_2^*}{V_gP_1V_1}-\left(1-\frac{V_1^*}{V_2^*}\right)-$$
$$-\frac{P_1}{RT}(B_{11}-V_1)=P_1^*V_1^*\left[\tilde{V}_1^{-1}-\tilde{V}_2^{-1}+3T_1\ln\frac{V_1^{1/3}-1}{V_2^{1/3}-1}\right]+$$
$$+V_1^*\chi_{1\,2}\tilde{V}_2^{-1},$$

где $\tilde{V}_i=\frac{V_i}{V_i^*}$, $T=\frac{T}{T_i^*}$; V_i^*, T_i^* и P_i^* — параметры приведения молярного объема, температуры и давления; v_2 — параметр приведения удельного объема; $\chi_{1\,2}$ — параметр контактных взаимодействий; $\chi_{1\,2}=\frac{S_1}{2V^*}(\varepsilon_{i\,i}+\varepsilon_{i\,j}-2\varepsilon_{ij})$ ($\varepsilon_{i\,i}$ — энергия контакта между сегментами i и j; S_1 — отношение поверхности к объему для молекулы сорбата); a — активность; w — весовая доля (подробнее см. в [4]).

Теория Флори — Хаггинса в 1949 г. была распространена Скоттом и Томпа на тройные растворы полимер — полимер — растворитель [6, 7]. Если $\varphi_1\to 0$ (случай обращенной газовой хроматографии), выражение для химического потенциала сорбата в смеси имеет вид [16]

$$\frac{\mu_1-\mu_1^0}{RT}=\ln\left(\frac{a_1}{\varphi_1}\right)^{\infty}=\chi_{1\,(2\,3)}\sum_{ij}\left(1-\frac{r_i}{r_j}\right)\varphi_i+$$
$$+\left[\chi_{1\,2}\varphi_2+\chi_{1\,3}\varphi_3-\left(\frac{r_i}{r_j}\right)\chi_{2\,3}\varphi_2\varphi_3\right], \qquad (6.6)$$

где r_i — число сегментов компонента i,

$$(\chi_{i\,j})_{\text{Флори}} = r_i z \Delta F_{i\,j}/kT,$$

где $\Delta F_{i\,j}$ — свободная энергия взаимодействия пары сегментов; z — координационное число. Параметр термодинамического взаимодействия на сегмент равен

$$\chi_{i\,j} = \frac{(\chi_{i\,j})_{\text{Флори}}}{r_i} = z\Delta F_{i\,j}/kT.$$

Из газовой хроматографии получаем [4]

$$\ln\left(\frac{a_1}{\varphi_1}\right)^{\infty} = \ln\frac{273{,}2R\,(w_2v_2 + w_3v_3)}{V_g P_1 V_1} - \frac{P_1}{RT}(B_{11} - V_1). \qquad (6.7)$$

Комбинируя (6.6) и (6.7), имеем

$$\chi_{1\,(2\,3)} = \left(\chi_{1\,2}\varphi_2 + \chi_{1\,3}\varphi_3 - \frac{V_1}{V_2}\chi_{2\,3}\varphi_2\varphi_3\right) =$$

$$= \ln\frac{273{,}2R\,(w_2v_2 + w_3v_3)}{V_g P_1 V_1} - \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right)\varphi_2 -$$

$$-\left(1 - \frac{V_1}{V_3}\right)\varphi_3 - \frac{P_1}{RT}(B_{1\,1} - V_1). \qquad (6.8)$$

Значения $\chi_{1\,2}$ и $\chi_{1\,3}$ определяются для индивидуальных компонент в раздельных экспериментах с использованием приведенных выше уравнений, где $\chi_{1(2\,3)}$ — параметр взаимодействия сорбат — смесь.

Используя предпосылки теории Флори — Пригожина [17, 18], Д. Паттерсон с сотр. [16] распространил ее на тройные системы (недавно это было сделано и в работе Ван ден Эскера с сотр. [19]). В случае $\varphi_1 \to 0$

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{RT} = \chi_{1\,(2\,3)} = \left[X_{1\,2}\Theta_2 + X_{1\,3}\Theta_3 - \frac{s_1}{s_2}X_{2\,3}\Theta_3\Theta_2\right] \times$$

$$\times\left[\frac{V_1^*}{RT}\tilde{V}_0^{-1}\right] + \left[\tilde{V}_1^{-1} - \tilde{V}_0^{-1} + 3\tilde{T}_1\ln\frac{\tilde{V}_1^{1/3} - 1}{\tilde{V}_0^{1/3} - 1}\right](P_1^* V_1^*/RT), \qquad (6.9)$$

где $X_{2\,3}$ — параметр контактных взаимодействий компонентов смеси;

$$\Theta_i = \frac{(s_j/s_i)\,\varphi_i^*}{\Sigma\,(s_j/s_i)\,\varphi_i^*},$$

где s_i и s_1 — отношение поверхности к объему для молекул полимера и сорбата; φ_i^* — сегментные (или «ядерные») доли,

$$\varphi_i^* = \frac{w_i v_i^*}{\Sigma w_i v_i^*}.$$

Приведенный объем смеси может быть определен из уравнения

$$\frac{\tilde{V}_0^{1/3} - 1}{\tilde{V}_0} = \frac{\Sigma\varphi_i^* P_i^* T_i^*}{\Sigma\varphi_i^* P_i^* - \varphi_2\Theta_3 X_{2\,3}}.$$

Значения параметров X_{12} и X_{13} находятся в раздельных экспериментах, а X_{23} — по уравнению (6.8) и (6.9).

Отметим, что уравнение типа (6.6) может быть использовано как это недавно показал Квей с сотр. [20] для определения параметра χ_{23} из изотерм сорбции.

Впервые определение параметров χ_{23} и X_{23} из обращенной газовой хроматографии для бинарных систем полимер — полимер было выполнено Д. Паттерсоном с сотр. [16] (определять избыточные свободные энергии и энтальпии смешения было предложено нами ранее и ряд результатов для олигомерных смесей приведен в монографии [4]). На примере системы *н*-C_{24} + диоктилфталат (ДОФ) и *н*-C_{24} + + низкомолекулярный полидиметилсилоксан было показано, что значения параметров χ_{23} и X_{23} положительны и большие, что и следовало ожидать для неполярных систем с низкими молекулярными массами. В этой же работе был обнаружен факт некоторой зависимости значений χ_{23} и X_{23} от природы используемого сорбата, на который вначале не было обращено внимания. Однако уже в работе Олабиси [21], где также были определены параметры χ_{23} и X_{23} с использованием сорбатов разной природы для полярной системы поли-ε-капролактон + поливинилхлорид, было показано, что при использовании неполярных сорбатов значения параметров взаимодействия положительны, а при использовании полярных — отрицательны.

Отрицательные значения параметров взаимодействия были приписаны сильным специфическим взаимодействиям компонентов стационарной фазы, приводящим к комплексообразованию, следствием чего имеется возможность уходить из сферы влияния сорбата некоторой части групп, с которыми он взаимодействует специфически.

Позже существенное влияние природы сорбата на параметры взаимодействия χ_{23} было обнаружено в работе Д. Паттерсона с сотр. для другой полярной системы ПВХ — ДОФ [22] (табл. 6.2, рис. 6.2). Между тем усредненные значения по всем сорбатам для этой системы показывают хорошее согласие с картиной процесса смешения поливинилхлорида (ПВХ) с диоктилфталатом в определенной области концентраций смеси.

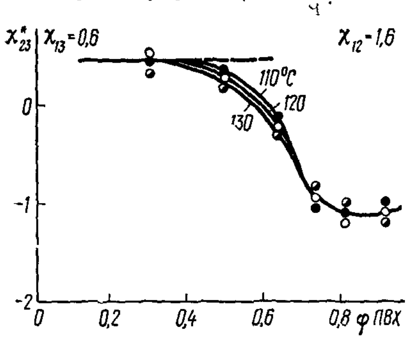


Рис. 6.2. Зависимость параметра χ_{23} от состава для системы ПВХ — ДОФ. Значения χ_{12} и χ_{13} даны для *н*-гептана.

Оценивая эффективность пластифицирующего действия ДОФ на ПВХ, эти авторы на основе данных по параметрам разделяют его на два вклада — эффект термодинамического взаимодействия и эффект обычного объемного разбавления (см. рис 6.2).

Зависимость χ_{23} от природы сорбата наблюдалась также в

работе Д. Паттерсона с сотр. для системы полистирол — поливинилметиловый эфир [23]. Авторы этой работы считают, что такая зависимость χ_{23} от природы сорбата может быть обусловлена разностью $\chi_{12} - \chi_{13}$, приводящей к тому, что сорбат селективно избегает контактов 2—3 или 3—3 при большом содержании компонента 2, если $\chi_{12} < \chi_{13}$. Во всяком случае, пока еще трудно указать на истинную причину такой зависимости χ_{23} от природы сорбата.

Таблица 6.2

ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ χ_{23} ДЛЯ СИСТЕМЫ 82% ПВХ + 18% ДОФ

Сорбат	110° C	120° C	130° C
н-C_7	—1,20	—1,04	—0,81
н-C_8	—1,17	—1,07	—0,94
н-C_9	—1,24	—0,89	—0,43
н-C_{10}	—1,63	—0,66	—0,14
Толуол	—0,78	—0,68	—0,56
Хлорбензол	—0,78	—0,68	—0,56

6.3. О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СМЕСЕЙ ОЛИГОМЕРОВ

Параметры термодинамического взаимодействия для смесей олигомеров были определены в работе [24]. По измеренным удельным удерживаемым объемам были рассчитаны параметры термодинамического взаимодействия Флори — Хаггинса χ_{23} из уравнения (6.8).

Расчетные значения параметров χ_{23} были получены с помощью уравнения (6.10)

$$\chi_{23} = \frac{P_2^* V_2^*}{RT}\left[3\tilde{T}_2 \ln \frac{\tilde{V}_2^{1/3} - 1}{\tilde{V}_0^{1/3} - 1} + (\tilde{V}_2^{-1} - \tilde{V}_0^{-1})\right] + \frac{V_2^* X_{23} \Theta_3^2}{\tilde{V}_0 RT \varphi_3^2},$$

используя экспериментально определенные значения параметра X_{23}.

На рис. 6.3 и 6.4 приведены температурные и концентрационные зависимости параметров χ_{23} для системы ППГ—ПЭГА. Как видно из рис. 6.3, зависимость χ_{23} от T проходит через минимум в области температур 343—363 К и достигает максимума при 385—390 К. Наличие минимума на зависимости χ_{23} от T делает поведение этой системы сходным с таковым для бинарных смесей с верхней и нижней критической температурой смешения (ВКТС и НКТС). Особенно явно о таком сходстве можно судить по данным концентрационной зависимости параметров χ_{23} в области температур 328—343 К и 370—390 К (см. рис. 6.4). Действительно, в области температур 328—343 К $\chi_H = -T\left(\frac{\partial\chi}{\partial T}\right)_p < 0$, что характерно для систем с верхней критической температурой смешения, а в области 370—390 К $\chi_H = -T\left(\frac{\partial\chi}{\partial T}\right)_p > 0$, что типично для систем с НКТС. Между тем наличие максимума на зависимости χ_{23} от T при 385—390 К свидетельствует о том, что в данном случае повышение χ_{23}

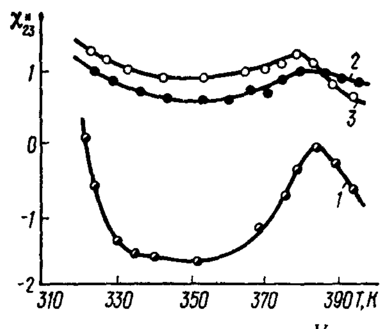


Рис. 6.3. Зависимость $\chi^*_{23} = \frac{V_1}{V_2}\chi_{23}$ от T для системы ППГ — ПЭГА: 1 — 88,0; 2 — 78,0; 3 — 65,0 мас. % ПЭГА.

в области 370—390 К не является признаком наличия НКТС в этой системе.

В настоящее время установлено, что специфические взаимодействия в системе полимер—растворитель способствуют совместимости компонентов. Ослабление же специфических взаимодействий, в частности водородных связей при повышении температуры, приводит к уменьшению термодинамической устойчивости системы и, как результат, к наличию нижней критической температуры смешения для таких смесей. Поскольку в нашем случае для смеси ППГ—ПЭГА также характерно наличие специфических взаимодействий, понижение термодинамической устойчивости при повышении температуры также может быть обусловлено ослаблением водородных связей между компонентами, которое, однако, не приводит к расслоению системы на две фазы, о чем свидетельствует наличие максимума на зависимости $\chi_{23} = f(T)$ при высоких температурах.

Ранее [25, 26] нами было показано, что при отсутствии фазового перехода существенное ослабление водородных связей между компонентами неподвижной фазы приводит к резкому возрастанию удерживаемого объема полярного сорбата за счет образования водородной связи между его полярными группами и освобождающимися полярными группами неподвижной фазы и, как результат, к резкому изменению относительного удерживаемого объема полярного и неполярного сорбатов $\left(\lg V_{\text{отн}} = \lg \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{нп}}}\right)$. Поэтому для под-

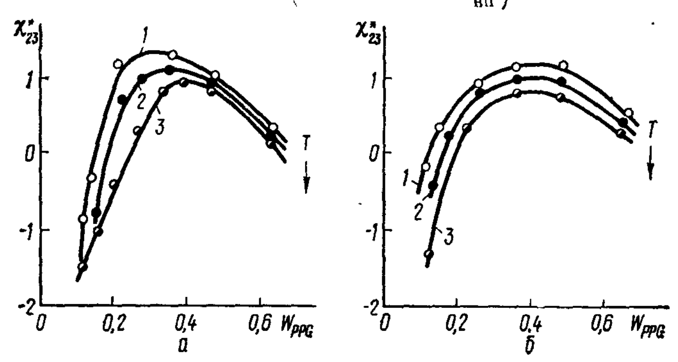


Рис. 6.4. Концентрационная и температурная зависимости χ^*_{23} для системы ППГ—ПЭГА при низких (*а*) и высоких (*б*) температурах: *а*: 1 — 333,5 К; 2 — 330,8 К; 3 — 328,2 К; *б*: 1 — 370, К; 2 — 384,8 К; 3 — 390 К.

тверждения предположения об ослаблении водородных связей в области максимума χ_{23} нами была получена температурная зависимость относительного удерживаемого объема $\lg V_{отн} = \lg \frac{V_{метанол}}{V_{н\text{-}гептан}}$, т. е. сорбата, способного образовывать водородные связи с полярными группами неподвижной фазы и сорбата, неспособного к специфическим взаимодействиям. Полученная зависимость $\lg V_{отн} = f(T)$ для системы ППГ — ПЭГА приведена на рис. 6.5. Видно, что в области максимума χ_{23} четко наблюдается максимум на зависимости $\lg V_{отн} = f(T)$, причем особенно четко он проявляется для предварительно прогретой смеси. Следовательно, появление максимума на кривых $\chi_{23} = f(T)$ обусловлено существенным ослаблением водородных связей в этой области температур.

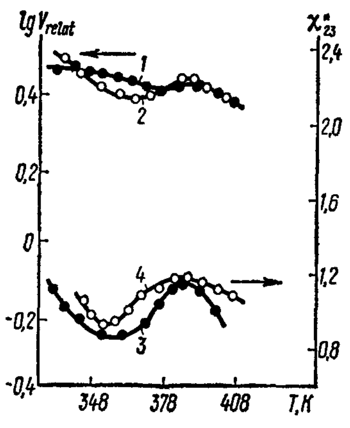


Рис. 6.5. Зависимость $\lg v_{отн}$ (*1, 2*) и χ^*_{23} (*3, 4*) от температуры для системы ППГ — ПЭГА при 30%-ном содержании ППГ в смеси:

1, 3 — исходный образец; *2, 4* — предварительно прогретый.

Максимум на зависимости χ_{23} от T в области средних составов получен нами и для системы полипропиленгликоль — полиэтиленгликоль (рис. 6.6), который, по-видимому, может быть обусловлен той же причиной. Зависимость максимума $\chi_{23} = f(T)$ от состава может быть объяснена изменением доли связей, образованных индивидуальными и разнородными компонентами смеси.

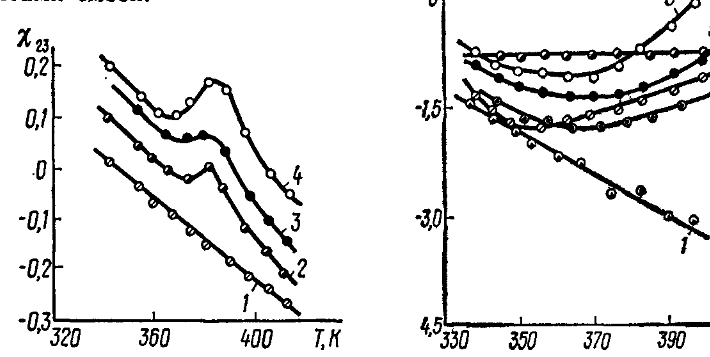


Рис. 6.6. Температурная зависимость параметров χ^*_{23} (на сегмент ПЭГ) для системы ППГ — ПЭГ:

1 — 12; *2* — 31; *3* — 41; *4* — 69 об. % ППГ.

Рис. 6.7. Зависимость χ_{23} от T для системы ПЭГА — ПЭГ:

1 — 10; *2* — 20; *3* — 30; *4* — 50; *5* — 70; *6* — 80 мас. % ПЭГА.

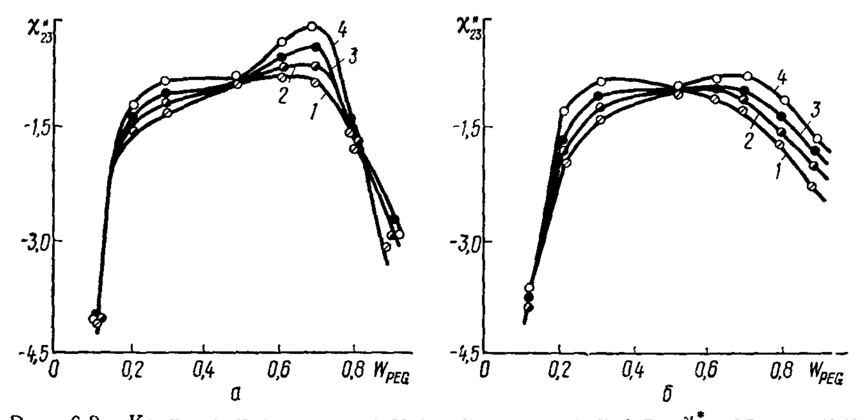


Рис. 6.8. Концентрационная и температурная зависимости χ^*_{23} для системы ПЭГА — ПЭГ при высоких (*а*) и низких (*б*) температурах:
а: *1* — 377,6 К; *2* — 384,8 К; *3* — 392.4 К; *4* — 400 К; *б*: *1* — 370,6 К; *2* — 351,1 К; *3* — 345,0 К; *4* — 339,2 К

Увеличение χ_{23} при повышении температуры наблюдается и для системы ПЭГ — ПЭГА (рис. 6.7). Однако максимума на зависимости χ_{23} от T для данной системы в изученном диапазоне температур нам обнаружить не удалось, так как при дальнейшем повышении температуры возможна деструкция полиэтиленгликоля. Поэтому в данном случае мы не можем судить о том, действительно ли данная система обладает НКТС или ее поведение сходно с таковым для систем ППГ — ПЭГА и ППГ — ПЭГ.

Одной из характерных особенностей данной системы является бимодальный характер концентрационной зависимости параметра χ_{23} как в области низких, так и высоких температур (рис. 6.8). Отметим, что бимодальность фазового состояния полимерных смесей в настоящее время уже не является уникальной. В последние годы бимодальные фазовые диаграммы были получены для систем как с ВКТС, так и с НКТС [21, 27, 28]. При этом бимодальная форма фазовых диаграмм для систем с верхней критической температурой смешения получена экспериментально [27, 28], в то время как для систем с нижней критической температурой смешения — в результате расчетов [21] на основе новой теории Флори в модификации Мак Мастера для бинарных смесей полимеров [14].

Собственно, бимодальный характер фазового поведения был впервые обнаружен в работе [29] для коллоидных растворов полистирола с полиэтиленгликолем, но авторы не рассматривали этот факт с термодинамической точки зрения. В недавно опубликованных работах [27, 28] бимодальность фазовых диаграмм объясняется в рамках новой теории Хаггинса [30], в которой учитывается влияние окружения цепей одного полимера на гибкость цепей другого путем введения ориентационных вкладов в энтропию смешения.

В то же время из работы Олабиси [21] следует, что появление бимодальности на фазовой диаграмме существенным образом за-

висит от параметров уравнения состояния компонентов и смеси, особенно от величин X_{23} и s_2/s_3. Поэтому в нашем случае бимодальный характер концентрационной зависимости параметра χ_{23} для системы ПЭГА — ПЭГ может быть объяснен как в рамках новой теории Хаггинса, так и в рамках уравнения состояния.

Для системы полипропиленгликоль — полиэтиленгликоль в области 340—370 К нами были получены энтальпийные и энтропийные значения параметров χ_{23} (6.24). Их значения рассчитаны из температурной зависимости параметра χ_{23} в области 340—370 К по соотношениям, предложенным Томпа [7]:

$$\chi_{23}(H) = -T\left(\frac{\partial \chi_{23}}{\partial T}\right)_{P,\varphi},$$

$$-\chi_{23}(S) = -[\chi_{23} - \chi_{23}(H)]_{P,\varphi},$$

где $\chi_{23}(H)$ — отражает энтальпию смешения, а — $\chi_{23}(S)$ — обусловленную ею некомбинаториальную энтропию смешения. Кроме того, для этой системы нами получены теоретические значения параметров χ_{23}, $\chi_{23}(H)$ и $\chi_{23}(S)$. Для этого были рассчитаны параметры χ_{23}, которые оказались практически одинаковыми для всех составов смеси. Используя полученные значения X_{23}, были рассчитаны параметры χ_{23}, а по их температурной зависимости—$\chi_{23}(H)$ и $\chi_{23}(S)$. Значения экспериментально полученных и рассчитанных параметров для системы ППГ — ПЭГ приведены в табл. 6.3.

Как видно из табл. 6.3, значения $\chi_{23}(H)$ положительны и растут с увеличением содержания полиэтиленгликоля в смеси, а значения $\chi_{23}(S)$ отрицательны. Отметим, что положительные значения энтальпий смешения для аналогичных систем были получены и в работе [31]. Очень близкие с представленными в табл. 6.3 значения параметров χ_{23} для аналогичных систем недавно получены в работе [32] из кривых точек помутнения и равновесных фазовых концентраций (так, для системы ППГ-1000 — ПЭГ-600 их значение равно 0,130).

Обращает на себя внимание тот факт, что рассчитанные значения параметров χ_{23} и $\chi_{23}(H)$ меньше, а $\chi_{23}(S)$ больше, чем определенные экспериментально, причем особенно большие расхождения рассчитанных и экспериментальных значений получены для энтальпий-

Таблица 6.3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ СМЕСИ ППГ — ПЭГ ПРИ 350 К *

ППГ : ПЭГ, мас. %	χ_{23}		$\chi_{23}(H)$		$\chi_{23}(S)$	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
82,2 : 17,8	0,121	0,071	0,411	0,075	—0,290	—0,004
69,5 : 30,5	0,121	0,073	0,488	0,077	—0,367	0,004
53,0 : 47,0	0,120	0,070	0,642	0,082	—0,522	—0,012
40,7 : 59,3	0,118	0,075	0,798	0,093	—0,680	—0,018
31,0 : 69,0	0,114	0,075	0,978	0,095	—0,864	—0,020

* Параметры взаимодействия рассчитаны на сегмент ПЭГ.

Таблица 6.4

ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ χ_{23} ДЛЯ СИСТЕМЫ ПЭГ-2000 — ПЭГ-40 000 ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ($\varphi_3 = 0{,}3$) *

Сорбат	353 К	384 К	400 К
н-Гексан	0,0051	—	—
н-Гептан	0,0090	0,0300	0,0415
н-Октан	0,0063	0,0260	0,0380
CCl_4	0,0069	0,0239	0,0354
Циклогексан	0,0085	0,0235	0,0410
Бензол	—0,0090	0,0153	0,0296
Метилэтилкетон	—0,0170	0,0103	0,0380

* Параметры χ_{23} рассчитаны на сегмент ПЭГ.

ной и энтропийной составляющих параметра χ_{23}. Отметим, что плохое совпадение теории с экспериментом для аналогичной системы наблюдали и в работе [32]. Отклонение экспериментальных значений от теоретических для системы ППГ — ПЭГ могут быть связаны со специфическими взаимодействиями между компонентами, наличие которых не учитывается в теории.

В то же время новая теория Флори правильно предсказывает знак как энтальпийной, так и энтропийной составляющей параметра χ_{23}. Как уже отмечалось, наличие специфических взаимодействий приводит и к аномальной температурной зависимости параметров χ_{23} для этой системы (см. рис. 6.6).

Остановимся еще на одном факте. При исследовании системы ПЭГА — ПЭГ и смесей полимергомологов полиэтиленгликолей было обнаружено понижение температуры плавления смесей T по отношению к температуре плавления компонента, который плавится при более высокой температуре (рис. 6.9). Отметим, что подобное понижение температуры плавления было недавно обнаружено для смесей поливинилиденфторид — полиметилметакрилат и поливинилиденфторид — полиэтилметакрилат и показано, что оно обусловлено термодинамическим взаимодействием между компонентами [33, 34]. В этом случае изменение химического потенциала μ_3^k моля кристаллизующейся полимерной единицы в смеси по отношению к ее химическому потенциалу μ_3^0 в чистой жидкости выражается уравнением Скотта

$$\Delta\mu_3 = \mu_3^k - \mu_3^0 = \frac{RTV_3}{V_2}\left[\frac{\ln\varphi_3}{m_3} + \left(\frac{1}{m_3} - \frac{1}{m_2}\right)\varphi_2 + \chi_{23}\varphi_2^2\right], \quad (6.10)$$

где V_i — молярный объем повторяющейся единицы цепи; m_i — степень полимеризации; φ_i — объемная доля компонента; χ_{23} — параметр термоди-

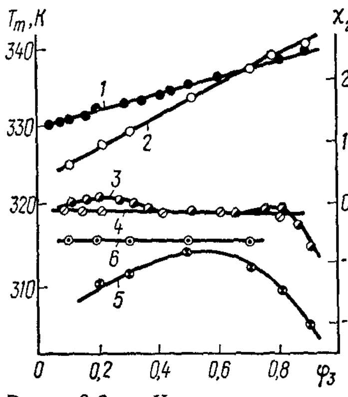


Рис. 6.9. Концентрационная зависимость температуры плавления смесей ПЭГ-2000 — ПЭГ-40 000 (*1*) и ПЭГА — ПЭГ (*2*) и параметра χ_{23} (на сегмент ПЭГ) для смеси ПЭГ-2000—ПЭГ-40 000 (*3*, *4*) и ПЭГА — ПЭГ (*5*, *6*).

Параметры χ_{23} определены по газовой хроматографии (*3*,*5*) и по уравнению (6.9) (*4*, *6*).

намического взаимодействия полимер—полимер, рассчитанный на сегмент полимера 2.

С другой стороны, разность химического потенциала кристаллической полимерной единицы μ_3^k и потенциала этой же единицы в чистой жидкости μ_3^0 определяется как

$$\mu_3^k - \mu_3^0 = -(\Delta H_3 - T\Delta S_3) = -\Delta H_3\left(1 - \frac{T}{T_m^0}\right), \qquad (6.11)$$

где ΔH_3 и ΔS_3 — энтальпия и энтропия плавления моля повторяющихся единиц; T_m^0 — температура плавления чистого компонента.

Из уравнений (6.10) и (6.11) при условии, что при температуре плавления смеси T_m химический потенциал кристаллизующегося компонента в жидкой и кристаллической фазах одинаков, следует

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{RV_3}{\Delta H_3 V_2}\left[\frac{\ln \varphi_3}{m_3} + \left(\frac{1}{m_3} - \frac{1}{m_2}\right)\varphi_2 + \chi_{23}\varphi_2^2\right]. \qquad (6.12)$$

Отметим, что уравнение (6.12) не предусматривает концентрационной зависимости параметра χ_{23} при достаточно больших значениях m_i смешиваемых компонентов (второй член в правой части мал).

Уравнение (6.12) отличается от аналогичного уравнения Флори для систем полимер—низкомолекулярный растворитель [8] знаком в правой части. Из этого следует, что в случае положительных значений параметра χ_{23} для расплавов смеси должно наблюдаться повышение ее температуры плавления по сравнению с температурой плавления компонента с более высокой T_m^0. В настоящее время данных такого рода пока еще нет.

Имеющиеся же результаты показывают либо понижение температуры плавления смеси (данные работ [33, 34] и приведенные в данной работе), либо ее постоянство [35].

Используя уравнение (6.12), по понижению температуры плавления смеси с составом имеется возможность определить параметр χ_{23} выше T_m, т. е. характеризовать термодинамическую устойчивость системы в расплаве. Полученные таким образом значения параметров χ_{23} для смесей ПЭГ—ПЭГА и ПЭГ—ПЭГ в расплаве приведены на рис. 6.9. Видно, что их значения хорошо соответствуют полученным методам обращенной газовой хроматографии.

Таким образом, результаты исследования смесей простых и сложных олигоэфиров свидетельствуют об их сложном термодинамическом поведении. Обнаруженные аномалии в температурной зависимости параметров термодинамического взаимодействия для ряда таких систем свидетельствуют о том, что не во всех случаях изменения термодинамических характеристик с температурой могут быть признаком соответствующей КТС, в частности нижней критической температуры смешения, особенно если измерения ведутся в узком температурном интервале. Даже такие, казалось бы, простые системы, как смеси полимергомологов, не во всех случаях являются термодинамически устойчивыми системами. Их термо-

динамическая устойчивость определяется как температурой, так и составом. Особенно интересен факт бимодального характера концентрационной зависимости параметров термодинамического взаимодействия для такой простой системы.

Обнаруженные аномалии в температурной (и, вероятно, концентрационной) зависимости параметров термодинамического взаимодействия в таких системах могут быть связаны с ассоциативными явлениями, обусловленными специфическими взаимодействиями между компонентами. С этим также связано существенное расхождение экспериментальных данных с предсказаниями существующих теорий взаимной растворимости полимеров.

В настоящее время мы пока не можем говорить об общности термодинамического поведения систем со специфическими взаимодействиями из-за ограниченного количества экспериментальных данных. Однако уже имеющиеся результаты свидетельствуют о существенном различии в термодинамическом поведении олигомерных систем со специфическими взаимодействиями по сравнению с системами полимер—растворитель, а также о существенном влиянии ассоциативных явлений на температурные и концентрационные характеристики, определяющие термодинамическую устойчивость системы в данных условиях.

Роль явлений ассоциации компонентов в несовместимых смесях впервые была четко установлена Кулезневым [3], показавшим, что даже в растворе смеси возрастает ближний порядок в расположении макромолекул, являющийся следствием повышенной степени ассоциации каждого компонента. Увеличение ассоциации макромолекул данного полимера в смеси с другими, согласно В. Н. Кулезневу [3], ведет также к увеличению некомбинаторного вклада в энтропию смешения, который может быть отрицательным и обусловливать уменьшение энтропии при смешении. Им же было показано, что благодаря этому фактору в смесях несовместимых полимеров их плотность может заметно превышать аддитивные значения.

Несовместимость двух полимеров и фазовое расслоение в смесях могут быть обусловлены также различием в параметрах уравнения состояния компонентов. С этой точки зрения интересно рассмотреть данные исследования качественного влияния разных параметров уравнения состояния на взаимную растворимость, полученные Мак Мастером [14] на модельных системах с применением уравнений для спинодалей и бинодалей, рассчитанных им на основе новой теории Флори. Им было показано, что:

а) с увеличением молекулярных масс компонентов взаимная растворимость уменьшается, что и следовало ожидать, так как в этом случае уменьшается комбинаториальный член в выражении свободной энергии смешения;

б) два полимера, например, с молекулярной массой 200 000 совместимы лишь в том случае, если разность их коэффициентов термического расширения $\leqslant 4\%$. Даже при молекулярных массах 50 000 это различие не должно превышать примерно 10%;

в) малые положительные значения параметра X_{23} ведут к наличию нижней и верхней критических температур смешения одновременно. В этом случае взаимная растворимость увеличивается при повышении температуры, начиная от 0 К, но при высоких температурах она снова уменьшается. В основном же при небольших положительных значениях параметра X_{23} ВКТС и НКТС сливаются и получаются диаграммы типа «песочных часов». Температура, где это происходит, зависит от разности коэффициентов термического расширения компонентов (чем больше эта разность, тем при меньшей температуре это происходит). Если же $X_{23} < 0$, большие различия в параметрах уравнения состояния мало влияют на взаимную растворимость компонентов.

Недавно Квей с сотр. [34], используя тот факт, что ПММА и ПЭМА совместимы каждый в отдельности с поливинилиденфторидом (ПВДФ) при высоких температурах, определил, используя уравнение Скотта, параметр термодинамического взаимодействия χ_{23} между полиметилметакрилатом и полиэтилметакрилатом. Он оказался мал и положителен (см. табл. 6.1). При такой ситуации, согласно предположениям Мак Мастера [14], если существует различие в термических коэффициентах расширения для этих компонентов, следует ожидать их несовместимости. По имеющимся данным, полученным нами [36], коэффициенты термического расширения другой пары химических гомологов (ПММА и ПБМА) достаточно различаются в жидком состоянии компонентов (7,33 и $6{,}73 \cdot 10^{-4}$ соответственно). И эти два полимера, по-видимому, тоже не совместимы, поскольку при дилатометрических исследованиях их смеси наблюдается две температуры стеклования, присущие каждому из компонентов.

6.4. ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРГОМОЛОГОВ

С отмеченной выше точки зрения интересным представляется исследование смесей полимергомологов [37]. Принято считать смеси полимергомологов (а такой смесью является любой синтетический полимер) термодинамически устойчивыми системами ввиду равенства их химической природы и параметров растворимости. Между тем для достаточно различающихся по молекулярным массам полимергомологов значения коэффициентов термического расширения могут быть достаточно различны (так, например, рассчитанные нами по данным работы [48] значения коэффициентов термического расширения для полистиролов (ПС) с молекулярной массой 2000 и 30 000 равны соответственно 0,821 и $0{,}515 \cdot 10^{-3}$). В этом случае новые статистические теории растворов полимеров предсказывают для таких систем наличие по крайней ме-

ре нижней критической температуры смешения [20]. Прозрачность же пленок, полученных из любого полимера, представляющего собой смесь полимергомологов, не обязательно может служить критерием термодинамической устойчивости системы, так как пленки будут прозрачны во всех случаях ввиду практически одинаковых показателей преломления компонентов. Для более корректной характеристики термодинамического поведения смеси следует рассмотреть его в рамках теории Флори—Хаггинса или новой теории Флори.

Нами были выполнены исследования смесей полимергомологов разного типа (полярных и неполярных) и определены температурные и концентрационные зависимости параметров взаимодействий между компонентами [38].

Объектами исследований были взяты смеси полимергомологов полиоксиэтиленгликоля (ПЭГ) с молекулярной массой 2000 и 40 000 и полистирола (ПС) с молекулярной массой 2000 и 30 000.

На рис. 6.11 приведена зависимость усредненных параметров χ_{23} для одной из температур для смесей ПЭГ, а на рис. 6.12 — для смесей ПС. На рис. 6.11 также приведена зависимость рассчитанных параметров контактных взаимодействий X_{23} для системы ПЭГ от состава.

В табл. 6.4 представлены температурные зависимости параметров χ_{23} для одного из составов смеси, определенные методом обращенной газовой хроматографии, с использованием набора растворителей. Обращает на себя внимание определенный разброс данных по χ_{23}, полученных с использованием растворителей разного типа. Зависимость параметров χ_{23} от типа использованного сорбата, особенно для полярных систем, наблюдалась ранее в ряде работ, в которых обсуждаются возможные причины такой зависимости [21, 22]. Подробный анализ результатов определения удерживаемых объемов позволил отнести наблюдаемый разброс значений χ_{23} для нашей системы к ошибкам эксперимента и использовать их усредненные значения. На рис. 6.9 приведена концентрационная зависимость параметров χ_{23}, а также параметров X_{23} для одной из температур. Видно, что в пределах разброса экспериментальных данных для обоих параметров концентрационная зависимость имеет бимодальную форму. Параметры χ_{23} и X_{23} отрицательны при повышенных содержаниях высокомолекулярного компонента, что свидетельствует о наличии специфических взаимодействий в системе, в частности, водородных связей. С увеличением температуры параметры χ_{23} становятся более положительными, т. е. $\chi_H = -T\left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_{P\,\varphi} < 0$, что, по-видимому, является признаком наличия в системе НКТС, хотя и необязательным, учитывая ранее приведенные данные для смесей олигомеров ППГ — ПЭГА и ППГ — ПЭГ.

Самым интересным результатом, полученным для этой системы, является бимодальная форма концентрационной зависимости параметров χ_{23} и X_{23}. Этот результат является несколько неожиданным, учитывая одинаковую химическую природу и гибкость цепей сме-

шиваемых компонентов. Обычно бимодальность фазовых диаграмм наблюдалась для олигомер-полимерных смесей с различной гибкостью компонентов и была приписана влиянию окружения цепей одного полимера на гибкость компонентов другого [27, 28].

Бимодальные формы кривых точек помутнения и спинодалей недавно были обнаружены для некоторых бинарных олигомер-полимерных смесей [27, 28]. При этом бимодальность фазовых диаграмм наблюдалась для систем как верхней, так и нижней критической температуры смешения. Рассматривая системы этого типа, в частности системы с ВКТС, Конингсвельд с сотр. [27] показал, что бимодальность кривых точек помутнения и спинодалей может быть в принципе качественно описана в рамках новой теории Хаггинса, в которой учитывается влияние окружения цепей одного полимера на гибкость цепей другого путем введения ориентационных энтропийных вкладов в выражение для свободной энтальпии смешения (свободной энергии смешения Гиббса). На примере системы ПС-2200 — полиизобутилен (ПИБ)-370 было показано, что учет этих вкладов может привести к бимодальной форме зависимости параметра взаимодействия от состава смеси [28].

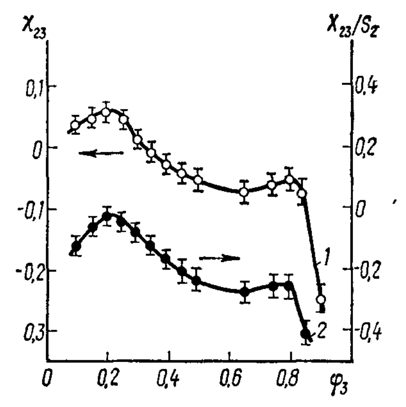


Рис. 6.10. Концентрационная зависимость параметров χ_{23} (*1*) и χ_{23}/S_2 (*2*) для системы ПЭГ-2000)—ПЭГ-40000) при температуре 384,6° С.

Вертикальными прямыми показан разброс значений параметров по сорбатам

Необычную форму кривых зависимости параметров взаимодействия от состава вряд ли можно приписать влиянию концевых групп, поскольку в данном случае химическая природа их одна и та же. В этом случае мы получили бы, по-видимому, некую плавную зависимость этих параметров от состава.

В данном случае трудно предположить, что бимодальность обусловлена этой причиной. Вероятно, бимодальность концентрационной зависимости параметров χ_{23} и X_{23} для этой системы связана с различием в параметрах уравнения состояния компонентов [21], существенно различающихся по молекулярным массам (см. ниже). Не исключается и роль явлений ассоциации или агрегации в такой системе, учитывая существенную разность в полярности смешиваемых компонентов (концентрации концевых ОН-групп). В настоящее время пока трудно дать исчерпывающую интерпретацию такого поведения смесей подобного рода из-за ограниченного количества экспериментальных данных.

Необычную форму концентрационной зависимости параметров χ_{23} показывает и система ПС-2000 — ПС-30 000 (рис. 6.12). Характерной особенностью этой системы является большая величина па-

раметров χ_{23}, рассчитанных на сегмент полистирола. Кроме того, в данном случае при повышении температуры наблюдается некоторое уменьшение параметров χ_{23} в области малых содержаний высокомолекулярного компонента, их увеличение при больших содержаниях этого компонента и тенденция приближения их значений к величине 0,5.

Характерно, что значения параметров χ_{23}, определенные нами для другой системы с большими значениями молекулярной массы (ПС-3000—ПС-200 000), хорошо укладываются на кривую зависимости χ_{23} от состава для системы ПС-2000 — ПС-30 000. Большие значения параметров χ_{23} свидетельствуют о неблагоприятных (положительных) вкладах в параметр взаимодействия χ_{23}, вытекающих из разностей величин дисперсионных сил взаимодействия и свободных объемов компонентов в жидком состоянии [17]. Поскольку в данной системе нет специфических взаимодействий, а разность коэффициентов термического расширения α компонентов достаточно велика (рассчитанные нами по данным работы [48] значения α для ПС-2000 и ПС-30 0000 равны соответственно 0,821 и 0,515 $\times$ $\times$ 10^{-3}), большие положительные значения параметров χ_{23} не являются неожиданными.

С этой точки зрения интересны данные, полученные в работе [40], где были определены вторые вириальные коэффициенты растворов смесей полимергомологов полистирола в разных растворителях. Было найдено, что в случае большого различия в молекулярных массах смешиваемых полимергомологов полистирола значения вторых вириальных коэффициентов, характеризующих взаимодействие полимер—полимер, очень малы, причем даже отрицательны. Эти данные, по-видимому, свидетельствуют о плохой термодинамической устойчивости системы. Известно, что в термодинамически неустойчивых системах, в том числе в смесях разнородных несовместимых полимеров, происходит микро- или макрорасслоение системы на две фазы в зависимости от степени удаленности от состояния термодинамического равновесия.

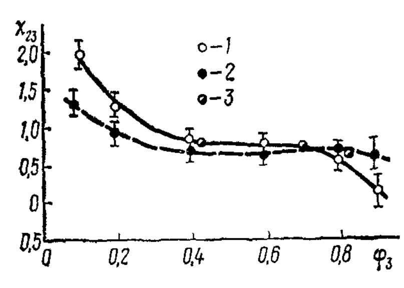


Рис. 6.11. Концентрационная зависимость параметров χ_{23} для системы ПС-2000 — ПС-30 000 при температуре 141,6° С (*1*) и 181,3° С (*2*); *3* — значения параметров χ_{23} для системы ПС-30 000 — ПР-200 000.

Вертикальными прямыми показан разброс значений параметров по сорбатам.

В приложении к рассматриваемым смесям полимергомологов это означает, что в смеси могут протекать процессы преимущественной агрегации макромолекул высокой молекулярной массы, являющиеся причиной возникновения микрогетерогенной системы. Образование неупорядоченных молекулярных агрегатов в растворах полиоксиэтиленгликоля было показано в ряде работ. Вместе с тем различия в полярности компонентов (ПЭГ или ПС) вызывают допол-

нительную специфику в термодинамическом поведении смесей полимергомологов [37, 39, 41].

В то время как обнаруженное нами для полярной системы наличие НКТС может быть предсказано существующими теориями взаимной растворимости (новая теория Флори), уменьшение термодинамической устойчивости при низких температурах для смесей полимергомологов показано нами впервые. Причиной обнаруженных эффектов могут быть различие в термодинамической активности компонентов смеси при различных ее составах (при изменении концентрации высокомолекулярного компонента в «низкомолекулярном» полимерном «растворителе») и различия в конформации макромолекул большой и низкой молекулярных масс. Эти факторы влияют на взаимодействие макромолекул разных молекулярных масс в смеси и, таким образом, на процессы образования агрегатов.

Подтверждением данному положению может служить то, что непосредственное определение констант агрегации макромолекул в растворах различной концентрации (см. гл. 2) показало их зависимость от концентрации раствора, что указывает на различия в термодинамической активности при разных концентрациях. Полученные здесь данные позволяют заключить, что термодинамической причиной образования макромолекулярных агрегатов в растворах или смесях полимергомологов является неполнота термодинамической совместимости макромолекул даже одной и той же химической природы при разной молекулярной массе. Это должно означать, что при образовании агрегатов, аналогично процессам кристаллизации, должен осуществляться отбор по молекулярным массам, т. е. своеобразное фракционирование.

Это заключение находится в соответствии с результатами прямых адсорбционных измерений [25], показавших наличие адсорбции агрегатов разной структуры в случае образцов с достаточно широким молекулярно-массовым распределением в термодинамически плохом растворителе.

Явления термодинамической несовместимости в двухфазных полимерных системах приводят к фазовому расслоению и другим явлениям, которые подробно рассмотрены в следующей главе. Эти явления и являются термодинамической причиной образования переходных межфазных слоев в смесях полимеров.

6.5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСОВМЕСТИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Термодинамические подходы, частично рассмотренные нами также при обсуждении проблемы поверхностного и межфазного натяжения, были использованы Каммером [42—44] для разработки термодинамической теории межфазной границы. В основу положены условия Гиббса о равновесии между

двумя фазами при существовании между ними граничного слоя, т. е. химические потенциалы фаз и слоя равны:

$$\mu_i^2 = \mu_i^1 = \mu_i^s.$$

Принимается, что состав межфазного слоя является функцией температуры и, соответственно, межфазное натяжение зависит от состава слоя и от температуры также. Для межфазного слоя вводятся молярные значения поверхностей разделов составляющих компонентов A_{1s} и A_{2s}. Автором получено следующее соотношение, характеризующее зависимость состава слоя от температуры и давления, пригодное для любой двухкомпонентной системы:

$$\left[S_{12} - S_{1s}\left(1 - \frac{A_{2s}}{A_{1s}}\right)\right]dT - \left[V_{12} - V_{1s}\left(1 - \frac{A_{2s}}{A_{1s}}\right)\right]dp +$$

$$+ \sum_{i,n=1}^{n-1}\left[(x_i^2 - x_i^1) + (x_i^1 - x_i^s)\left(1 - \frac{A_{2s}}{A_{1s}}\right)\right]G_{ik}^s dx_k^s = 0,$$

в котором индексы 1, 2 и s относятся к фазам и межфазному слою; i, k, n — числу компонентов системы; x — молярная доля компонента.

Молярная свободная энергия и энтропия таковы

$$G_{ik}^s = (\partial^2 G/\partial x_i \partial x_k)_{p,T,\gamma}^s,$$

$$S_{12} = S^2 - S^1 + (\partial x/\partial x_1)^s,$$

где $V_{12} = V^2 - V^1 + \left(\frac{\partial V}{\partial x_1}\right)^s$; V — молярный объем. Величины S_{1s} и V_{1s} определяются соотношениями

$$Y_{1l} = Y^l - Y^1 + \sum_{i=1}^{n-1} x_i^l - x_i^l\left(\frac{\partial Y}{\partial x_i}\right)^S,$$

где

$$Y = S, V \text{ и } l = s, 2.$$

Это же уравнение при его модификациях описывает зависимость межфазного натяжения от давления, температуры и состава.

Проведенное Каммером рассмотрение полагает, что два полимера находятся в жидком состоянии и несовместимы, а в межфазном слое происходит лишь незначительное их взаимопроникновение.

Поверхность межфазного (граничного в определении Каммера) слоя a связана с его толщиной соотношением $a = V^s/d$. Принимая сначала, что число молей компонентов в граничном слое постоянно при его любом составе и что с составом изменяется только молярный объем V и толщина слоя d, автор получает, что

$$A_{1s} = V_1^s/d \quad \text{и} \quad A_{2s} = V_2^s/d.$$

Концентрация компонента в слое может быть выражена как

$$x_2^s \approx \frac{(\partial\gamma/\partial T)_p + (\partial\gamma/\partial T)_p^1}{\frac{1}{2}(\partial\gamma/\partial T)_p^1 + (\partial\gamma/\partial T)_p^1}$$

(γ — межфазное натяжение).

Расчет, проведенный для пары полимеров полиамид — полиэтилен, дал значение $x_2^s = 0{,}92$, которое можно рассматривать как среднее значение для всего слоя, откуда следует, что плотность компонента в слое изменяется сначала очень медленно, а далее быстро падает до нуля. Как видно, до сих пор в проведенных расчетах полимерная специфика и термодинамика растворов полимеров не учитывались.

При получении расчетных уравнений для толщины межфазного слоя автор рассматривает граничный слой как идеальный раствор полимеров (что, кстати, полностью необосновано), и в этом случае, вводя степени полимеризации компонентов r_1 и r_2, величина

$$d = \frac{(\gamma_2 - \gamma_1)\, V_{20}^s}{RT \frac{r_2}{r_1} \varphi_1^s},$$

где V_{20}^s есть молярный объем поверхностного слоя чистого второго компонента

$$\varphi_1^s = 1 - \frac{r_2 x_2^s}{r_1 x_1^s + r_2 x_2^s}.$$

Подставка численных значений дает для системы ПА—ПЕ толщину граничного слоя порядка 70 Å в согласии с расчетными данными Хелфанда и Тагами. Теория Каммера, однако, дает возможность вычисления температурной зависимости параметров слоя.

В дальнейшем [42, 43] Каммером была использована для расчетов теория Флори — Хаггинса, согласно которой, как известно, в уравнение для химического потенциала входят степени полимеризации и параметр термодинамического взаимодействия. В этом случае уравнение для толщины слоя имеет вид

$$d = \frac{(\gamma - \gamma_2)\, V}{RT\,[\ln \varphi_2^s + r\chi\, (\varphi_1^s)^2]}, \qquad (6.13)$$

где V — геометрическое среднее молярных объемов двух компонентов. Использование этого уравнения для случая $r_1 = r_2 = r$ требует специальных расчетов параметра Ψ. В этом случае для разных пар (ПЭВД — ПС, ПЭ — ПС, ПЭ — ПА, ПС — ПММА) толщина межфазного слоя лежит также в пределах 70—100 Å.

Каммером [46, 47] была развита также общая теория негомогенной межфазной области, характеризующейся градиентом плотностей компонентов и свободной энергии. Для такого случая было показано, что межфазное натяжение в рамках теории Флори—Хаггинса с учетом размеров макромолекул, характеризующимся среднеквад-

ратичным расстоянием между концами цепи ($\overline{h}_2^{1/2}$), дается как

$$\gamma = \sqrt{\frac{2}{3}}\frac{RT}{V}\chi^{1/2}b(\chi z)^{1/2}\left[\frac{\pi}{8}-\frac{0,6}{z\chi}-\frac{0,5}{(z\chi)^2}\right], \qquad (6.14)$$

где χ вычисляется из параметров растворимости

$$\chi = \frac{V}{RT}(\delta_1-\delta_2)^2$$

и b — эффективная длина мономерного звена, определяемая по соотношению

$$b = m^{1/2}\left(\frac{h}{M^{1/2}}\right),$$

где M — молекулярная масса полимера, m — мономерного звена. В уравнение (6.14) входит величина z, являющаяся неопределенной, так как степень полимеризации в межфазном слое неизвестна. Эту величину автор определяет следующим образом:

$$\chi_z = \frac{\pi^2}{3}\cdot\frac{T_0}{T},$$

где T_0 — параметр приведения (характеристическая температура), находимый путем сравнения с экспериментальными данными по межфазному натяжению. В этом случае

$$\gamma = \frac{2}{9}\pi\frac{RT}{V}\chi^{1/2}b\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}\left\{\frac{2}{s\lambda}\left(1-\frac{T}{T_0}\right)+\frac{s\lambda}{12}-\frac{3}{\pi^2}s\beta\frac{T}{T_0}\right\},$$

где $\beta = c^2/\lambda^2$, c и λ — константы, характеризующие взаимодействие компонентов. В упрощенном виде имеем [50]

$$\gamma = 0,688\frac{RT}{V}\chi^{1/2}b\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}\left[1-\frac{T}{T_0}\right].$$

Как и в предыдущем случае, находится толщина межфазного слоя, выражаемая теперь как

$$d = \frac{2}{3\sqrt{3}}\cdot\frac{b\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}}{\chi^{1/2}\left[1-1,325\frac{T}{T_0}\right]^{1/2}}.$$

Расчеты d по этому уравнению дают хорошее совпадение с данными уравнения (6.13) [43, 44].

Существенным результатом теории Каммера является термодинамическое установление того, что толщина слоя пропорциональна среднеквадратичному расстоянию между концами цепи и обратно пропорциональна $\chi^{1/2}$. Таким образом, взаимопроникновение реализуется на очень небольшом расстоянии, значительно меньшем, чем размеры молекул (малые z).

Каммером развиты также уравнения толщины слоя для случая ограниченной совместимости компонентов [46].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Koningsveld R.* Partial miscibility ol multicomponent polymer solutions.— Adv. Colloid and Interface Sci., 1968, **2**, p. 151—213.
2. *Koningsveld R., Kleintjens I., Schoffeleers H.* Thermodynamic aspects of polymer compatibility.— Pure and Appl. Chem., 1974, **39**, N 2, p. 1—32.
3. *Кулезнев В. Н* Состояние теории «совместимости» полимеров.— В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. М. : Химия, 1974, с. 10—60.
4. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е.* Термодинамика взаимодействий в смесях полимеров.— Полимер. композиц. материалы, 1979, вып. 1, с. 5—20.
5. *Нестеров А. Е., Липатов Ю. С.* Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров.— Киев : Наук. думка, 1976.— 128 с.
6. *Scott R. L.* The thermodynamics of high-polymer solutions. IV Phase equilibria in the ternary system polymer — liquid— liquid.— J. Chem. Phys., 1949, **17**, N 2, p. 268—279.
7. *Tompa H.* Polymer solutions.— London : Butterworth, 1956.— 182 p.
8. *Flory P. J.* Principles of polymer chemistry.— New York : D. Wiley and sons, 1953, ch. 12, p. 495—594.
9. *Krause S.* Polymer compatibility.— J. Macromol. Sci. C, 1972, **7**, N 2, p. 251.
10. *Pazonyi T., Dimitrov M.* Preparation and properties of polymer mixtures.— Rubber Chem. Techn., 1967, **40**, N 4, p. 1119—1125.
11. *Allen G., Gee G., Nicholson J.* The miscibility of polymers. I. Phase equilibrium in systems containing two polymer and a mutual solvent.— Polymer, 1960, **1**, N 1, p. 56—62.
12. *Hyde A., Tanner A.* Light scattering experiments on polymer—solvent systems.— J. Colloid and Interface Sci., 1968, **28**, N 2, p. 179—186.
13. *Yakamava H., Fujii M.* Binary claster integrals in the theory of dilute polymer solutions.— J. Chem. Phys., 1973, **58**, N 4, p. 1523—1528.
14. *McMaster L. P.* Aspects of polymer — polymer thermodynamics.— Macromolecules, 1973, **6**, N 5, p. 760—774.
15. *Bernstein R. E., Cruz C. A., Paul D. R., Bariow C. M.* LCST behaviour in polymer blends.— Macromolecules, 1977, **10**, N 3, p. 681—686.
16. *Desphande D., Patterson D., Schreiber H., Su C.* Thermodynamic interactions in polymer systems by gas-liquid chromatography. — Macromolecules, 1974, **7**, N 4, p. 530—536.
17. *Eichinger B. E., Flory P. J.* Thermodynamics of polymer solutions.— Trans. Faraday Soc., 1968, **64**, N 8, p. 2035—2051.
18. *Prigogine I., Trappenriers M., Matov V.* Application of the method of cells on liquid r-mers.— J. Chem. Phys., 1953, **21**, N 3, p. 559—560.
19. *Van den Esker, Vriy A.* Incompatibility of polymer solutions. I. Binodal and spinidals in the system polystyrene — polyisobutylenetoluene.— J. Polymer Sci. : Polym. Symp., 1976, **14**, N 11, p. 1943—1952.
20. *Kwei T., Nishi T., Roberts R.* A study of compatible polymer mixtures.— Macromolecules, 1974, **7**, N 5, p. 667—674.
21. *Olabisi O.* Polymer compatibility by gas-liquid chromatography.— Macromolecules, 1975, **8**, N 3, p. 316—322.
22. *Su C. S., Patterson D., Schreiber H. P.* Thermodynamic interactions and the properties of poly (vinyl chloride)-plasticier systems.— J. Appl. Polym. Sci., 1976, **20**, N 4, p. 1025—1034.
23. *Su C. S., Patterson D.* Determination by gas-liquid chromatography of the polystyrene — poly (vinyl ethyl ether) interactions.— Macromolecules, 1977, **10**, N 3, p. 708—710.
24. *Lipatov Yu., Nesterov A., Ignatova T.* Some peculiarities of thermodynamic behaviour of oligomeric mixtures with specific interactions between components.— Eur. Polym. J., 1979, **15**, p. 775—780.
25. *Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д.* Исследование множественных переходов в полиуретанах методом обращенной газовой хроматографии.— Укр. хим. журн., 1975, **41**, № 9, с. 952—957.
26. *Nesterov A. E., Lipatova T. E., Dusek K. et al.* Formation of polyurethane network based on poly (poropylene glycol) and diphenylmethane diisocyanate.— Angew. makromol. Chem., 1976, **52**, p. 39—52.

27. *Koningsveld R., Stepto R. T. F.* On polymer mixture thermodynamics.— Macromolecules, 1974, **7**, N 5, p. 1166—1167.
28. *Koningcveld R., Kleintjens L.* Liquid — liquid phase separation in multicomponent systems. XV. Thermodynamic aspects of polymer compatibility.— Brit. Polym. J., 1977, **9**, N 3, p. 212—216.
29. *Новицкая Р. Н., Вигдергауз М. С.* Исследование некоторых коллоидных растворов полистирола в качестве неподвижных фаз для газовой хроматографии.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 12, с. 2798—2800.
30. *Huggins M. L.* Thermodynamic properties of liquids, including solutions. 12. Dependence of solution properties on properties of the component molecules.— J. Phys. Chem., 1976, **80**, N 12, p. 1317—1321.
31. *Cooper D. R., Booth C.* Mixing of ethylene oxide and propylene oxide oligomers. 1. Enthalpy and volume changes.— Polymer, 1977, **18**, N 2, p. 164—170.
32. *Friday A., Cooper D. R., Booth C.* Mixing of ethylene and propylene oxide oligomers. 2. Phase separation.— Polymer, 1977, **18**, N 2, p. 171—174.
33. *Nischi T., Wang T.* Melting point depression and kinetic effects on cooling crystallization in PVDF—PEMA mixtures.— Macromolecules, 1975, **8**; N 6, p. 909—916.
34. *Kwei T., Patterson D., Wang T.* Compatibility of mixtures PVDF—PMMA.— Macromolecules, 1976, **9**, N 5, p. 780—785.
35. *Berghmans H., Overbergh N.* Crystallization and melting of the system isotactic polystyrene + poly (2,6-dimethyl phenylene oxide).— J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed., 1977, **15**, N 10, p. 1757—1767.
36. *Липатов Ю. С., Виленский В. А.* О применимости концепции свободного объема к процессам стеклования в смесях несовместимых полимеров.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1975, **17**, № 9, с. 2069—2075.
37. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д.* Термодинамические свойства смесей полимерогомологов.— Докл. АН СССР, 1976, **229**, № 6, с. 1382—1385.
38. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д.* О некоторых особенностях концентрационной и температурной зависимости параметров термодинамического взаимодействия в смесях олигомеров и полимеров.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1980, **22**, № 10, р. 2283—2291.
39. *Derham K., Goldsbrought J., Gordon M.* Pulse-induced critical scattering from polymer solutions.— Pure and Appl. Chem., 1974, **38**, N 1/2, p. 97—116.
40. *Huggins M.* The thermodynamic properties of liquids, including solutions. IV. The entropy of mixing.— J. Chem. Phys., 1971, **75**, N 9, p 1255—1259.
41. *Huggins M.* Thermodynamic properties of liquids, including solutions. Va Poly (propylene oxide) in carbon tetrachloride.— Macromolecules, 1971, **4**, N 3, p. 274—278.
42. *Kammer H.* Thermodynamik der Grenzschicht zwischen flüssigen Polymeren.— Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden, 1975, **24**, N 1, S. 35—39.
43. *Berger W., Olbricht K., Kammer H.* Grenzflächenerscheinungen in Polymerschmelzen. I. Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Polymerschmelzen.— Faserforsch. und Textiltechn., 1976, **27**, N 1, S. 9—14.
44. *Kammer H. W., Samek O., Wietusch K., Berger W.* Grenzflächenerscheinungen in Polymerschmelzen. II. Einfluß von Additiven auf die Oberflächenspannung von Polymerschmelzen.— Faserforsch. und Textiltecn., 1976, **27**, N 1, S. 15—17.
45. *Kammer H. W.* Surface and interfacial tension of polymer melts-thermodynamic theory of the interface between immiscible polymers.— Z. phys. Chem., 1977, **258**, N 6, p. 1149—1161.
46. *Kammer H. W.* Grenzflächenerscheinungen in Polymerschmelzen. IV Theorie der Grenzschicht zwischen Polymeren.— Faserforsch. und Textiltechn., 1978, **29**, N 7, S. 459—466.
47. *Kammer H. W.* Grenzflächenerscheinungen in Polymerschmelzen. III. Eine quasithermodynamische Theorie der Oberflächenregion von geschmolzen Polymeren.— Faserforsch. und Textiltechn., 1977, **28**, N 1, S. 27—30.
48. *Rudin A., Wagner R. A., Chee K. K., Lan W V* Effect of chain ends and molecular weight on specific volume of anionic polystyrene melts.— Polymer, 1977, **18**, № 2, p. 124—129.

Глава 7 МЕЖФАЗНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ

Вопросы получения сплавов и смесей полимеров и модифицирования свойств полимеров введением малых добавок других полимеров в настоящее время весьма актуальны с точки зрения получения полимерных материалов с улучшенными и новыми свойствами без вовлечения в этот процесс синтеза новых типов полимерных веществ.

Формирование полимерных смесей — типичный процесс образования коллоидной гетерогенной системы, в котором важную роль играют межфазные явления на границе раздела двух фаз. Отнесение таких систем к дисперсным коллоидным основано на том, что в большинстве случаев в них реализуется коллоидная степень дисперсности одного из компонентов, который может рассматриваться как дисперсная фаза в среде другого компонента — дисперсионной среды [1, 2].

Для смесей полимеров характерна двухфазная структура, которая может быть представлена либо в виде типичной коллоидной системы, либо в виде системы, в которой обе фазы непрерывны и поэтому нельзя определить одну из них как дисперсную фазу, а другую — как дисперсионную среду. Последняя ситуация типична для смесей, содержащих примерно равные количества обоих компонентов, тогда как в областях малых содержаний одного из компонентов система является типично коллоидной. Типично для смесей полимеров и то обстоятельство, что по мере изменения соотношения компонентов в системе наблюдается инверсия фаз, хорошо известная для эмульсий. Однако существуют и специфические отличия полимерных смесей как гетерогенных коллоидных систем от рассматриваемых в классической коллоидной химии. Это — образование переходного слоя между компонентами, являющееся результатом действия ряда термодинамических и кинетических факторов [3]. Такой межфазный слой во многом определяет физико-химические и механические свойства смесей полимеров. Известно, что в подавляющем

большинстве случаев в смесях полимеров отсутствует истинная растворимость одного компонента в другом, или термодинамическая совместимость, условием которой является отрицательное значение свободной энергии смешения. Многочисленными данными показано, что взаимная растворимость полимеров друг в друге или полимеров в олигомерах наблюдается крайне редко и может реализоваться в очень узкой области составов и температур. Уменьшение совместимости при изменении температуры (область между бинодалью и спинодалью на фазовых диаграммах) ведет к появлению в смесях переходных состояний, выражающихся в возникновении межфазного слоя.

7.1. МЕЖФАЗНЫЙ СЛОЙ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ

Межфазный или переходный слой на границе раздела фаз возникает всегда. Термодинамическое обоснование его формирования было дано Гиббсом, допустившим, что переходный слой имеет определенную толщину и термодинамические параметры, промежуточные между значениями параметров сосуществующих фаз. Подробно вопрос о переходном слое и его роли в теории межфазных явлений в низкомолекулярных соединениях рассмотрен в работах А. И. Русанова [4].

В. Н. Кулезневым и С. С. Воюцким [5] были выдвинуты гипотезы об образовании межфазного слоя в результате так называемой сегментальной растворимости.

Согласно Кулезневу [6], физический смысл явления заключается в том, что граничные макромолекулы не имеют возможности занимать те конформации, что и макромолекулы в объеме. Поэтому граничные макромолекулы «энтропийно обеднены». Если полимер граничит с другим полимером, то существует возможность перехода сегментов граничных макромолекул одного полимера в слой другого. Такой переход следует из того, что с уменьшением молекулярной массы до размеров, сравнимых с размером сегмента, происходит резкое увеличение растворимости полимера в полимере. Изменение конформации граничных макромолекул может происходить только в результате диффузии сегментов макромолекул, и результаты определения растворимости полимера в полимере показывают, что переход сегментов из слоя в слой вполне возможен. Подчеркнем только, что сегментальная растворимость рассматривается как явление поверхностное, т. е. оно должно определяться изменением поверхностного термодинамического потенциала, поэтому связь сегментальной растворимости и взаимной растворимости олигомеров может быть только качественная.

Предполагается, что сегменты разнородных молекул в переходном слое смешиваются, образуя раствор, аналогичный раствору низкомолекулярных полимеров или олигомеров друг в друге. Однако общие термодинамические принципы не позволяют считать такой подход обоснованным. Исходя из представлений, развиваемых

В. Н. Кулезневым [6], контактный слой на границе раздела фаз представляет собой самопроизвольно возникшую смесь сегментов того и другого компонентов. За основной постулат, объясняющий возможность такого ограниченного совмещения (растворения), принимаются результаты исследования взаиморастворимости тех же соединений на стадии олигомеров, т. е. предполагается, что, если олигомерные молекулы способны совмещаться, то по масштабной аналогии к подобному совмещению вполне пригодны и отрезки макромолекул той же длины, т. е. сегменты. При этом делается оговорка о возможности лишь качественной согласованности; количественное согласование возможно лишь при учете конформационного состояния макромолекул. К этому можно добавить, что термодинамические параметры состояния олигомерной молекулы длиной l могут резко отличаться от таковых для такого же отрезка длиной l, гипотетически изолированного на концевом, или внутреннем, участке макромолекулы. В противном случае можно представить ситуацию, когда макромолекула, состоящая из равноценных сегментов, может занять положение, в котором подавляющее большинство сегментов разместится в переходном слое, т. е. бо́льшая часть, если не вся макромолекула, войдет в переходный слой и ничто не помешает оторваться ей таким же образом и на более значительные, чем переходный слой, расстояния и перейти в другую фазу. Допустив вероятность подобной ситуации, не остается ничего другого, как признать возможность перехода через границу фазового раздела не одной случайной, а поочередно всех макромолекул, что равносильно самопроизвольному растворению, которое на практике не наблюдается [7]. В литературе публиковались результаты исследований, показывающие, что через определенный промежуток времени устанавливается равновесная толщина переходного слоя. Известно, что всякое динамическое равновесие основано на компенсации, как минимум, двух противодействующих величин Следовательно, возможность перехода сегмента или фрагмента макромолекулярной цепи за границу фазового раздела в первую очередь следует искать с термодинамических позиций. В силу указанных причин трудно обосновать масштабный (олигомерный) критерий существования переходого слоя, тем более, что экспериментально наблюдаемые размеры слоя значительно превышают длину одного сегмента Если системе термодинамически выгодно перевести один сегмент в переходную область, то это должно распространяться на все приповерхностные сегменты, поскольку они равноценны. В противном случае, что же ограничивает перемещение сегментов? Вероятно, обстоятельства складываются так, что системе не всегда и не везде выгодно перемещение одного или нескольких сегментов за пределы фазовой границы. Вместе с тем очевидно, что в граничном межфазном слое двух несовместимых полимеров осуществляются процессы взаимодействия макромолекул.

Таким образом, только конформационные эффекты в межфазной области и возможность взаимной диффузии не могут быть причинами

возникновения переходной области, характеризующейся проявлением присущих ей свойств и значительной толщиной. Однако существование переходной области доказано экспериментально, и поэтому вопрос о механизме ее образования представляет значительный интерес.

7.2. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ [1—3]

Термодинамическая несовместимость компонентов определяет один из механизмов формирования переходного слоя. Здесь могут быть выделены два предельных случая, которые и будут предметом нашего дальнейшего рассмотрения:

1. Формирование смеси полимеров начинается в условиях их термодинамической совместимости (область $\Delta G < 0$) или в расплаве, или в растворе.
2. Формирование смеси с самого начала протекает в условиях отсутствия термодинамической совместимости.

Рассмотрим первый случай на примере систем полистирол (ПС) (мол. масса 200 000) — полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА) (мол. масса 2000) и взаимопроникающих полимерных сеток [8, 9]. Для системы ПС — ПЭГА характерно наличие совместимости обоих компонентов в случае, если ПС имеет очень низкую молекулярную массу. Из экспериментально полученной диаграммы состояния следует, что система при низких температурах должна расслаиваться на две фазы. Их существование может быть обнаружено по температурным зависимостям логарифма удерживаемого объема $\lg V_g$ от обратной температуры. Однако на кривой зависимости $\lg V_g$ от $1/T$ не наблюдается излома в области, соответствующей температуре стеклования ПС, несмотря на то что в данной области температур должно было пройти фазовое расслоение. Его отсутствие объясняется замедленной кинетикой фазового расслоения, в результате чего при получении смеси (в данном случае испарением общего растворителя) в системе фиксируется структура переохлажденного расплава, отвечающая еще условию совместимости. После предварительного прогревания смеси и последующего охлаждения до комнатной температуры на кривой $\lg V_g$ — $1/T$ появляется несколько изломов. Первый при 57° отвечает плавлению чистого ПЭГА, третий при 104° — температуре стеклования ПС. Промежуточный переход при 82° может быть обусловлен возникновением межфазной, или переходной, области, соответствующей незавершенному расслоению, которую условно можно рассматривать как третью метастабильную фазу. Эта межфазная переходная область является зоной межфазных взаимодействий, обусловленных обычными силами межмолекулярного взаимодействия и частично следствием локальной диффузии. Соответствующая этой области температура перехода, как и обычная температура стеклования или плавления, определяется распадом межмолекулярных связей.

Из данных газовой хроматографии можно рассчитать долю этой промежуточной фазы f, пользуясь соотношением

$$f = 1 - V_g(B)/V_g(E),$$

где $V_g(E)$ — суммарная величина удерживания сорбата расплавленной промежуточной областью и ПЭГА, $V_g(B)$ — удерживание сорбата лишь ПЭГА (сорбат ниже T_g не проникает в фазу ПС). Соответствующие данные приведены ниже.

ПС : ПЭГА, мас. доли	0,1 : 0,9	0,2 : 0,8	0,3 : 0,7
f, %	20	14	7

Как видно, с ростом содержания ПС доля промежуточной области уменьшается. Это согласуется с общим термодинамическим критерием совместимости — чем далее система находится от состояния максимальной термодинамической устойчивости, тем завершеннее фазовое расслоение. При дальнейшем увеличении доли ПС в смеси мы уже не можем получить переохлажденный расплав, отвечающий условию совместимости, и сразу обнаруживается образование промежуточной фазы. Прогрев таких образцов приводит к полному исчезновению этой промежуточной фазы, свидетельствуя о полном расслоении.

7.3. МЕЖФАЗНЫЙ СЛОЙ ВО ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ

Значительно более сложным случаем смешения двух полимеров является формирование взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС). Первой стадией их формирования является набухание первой сетки в исходных мономерах, необходимых для синтеза второй сетки. Эта стадия равновесного набухания может рассматриваться как отвечающая термодинамическому равновесию. При формировании сплошной второй сетки в матрице первой сетки вследствие несовместимости полимерных компонентов также должно произойти фазовое расслоение. Ему мешают кинетический и структурный факторы, определяющиеся принципом построения ВПС [8].

В наших работах мы изучали термодинамические свойства ВПС, в которой сеткой-матрицей является сшитый полиуретан (сетка 1), а второй сеткой, сформированной в матрице первой,— трехмерный сополимер стирола с дивинилбензолом (сетка 2) [8, 10] Исследовали ВПС различного состава. На рис. 7.1 показана зависимость доли промежуточной области в ВПС, оцененной методом обращенной газовой хроматографии, от содержания второй сетки и энтальпии смешения. Доля промежуточной фазы φ была оценена из соотношения удерживаемых объемов расплава сетки *1* и промежуточной области V_g (E) и только расплава сетки *1* V_g (B) в предположении, что ни-

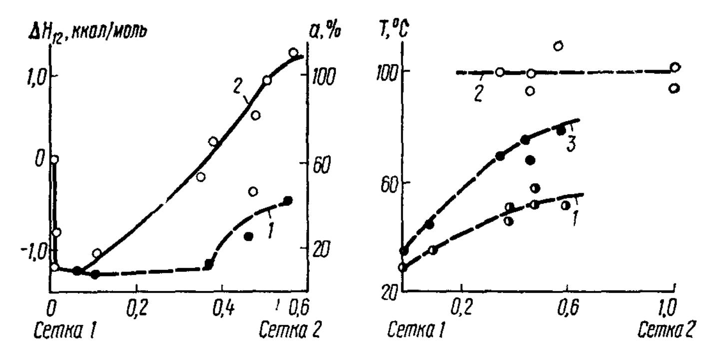


Рис. 7.1. Зависимость доли межфазного слоя *a* (*1*) и энтальпии смешения ΔH_{12} (*2*) от содержания сетки 2 в ВПС.

Рис. 7.2. Температуры переходов сетки 1 (*1*), сетки 2 (*2*) и переходного слоя (*3*) в зависимости от содержания сетки 2.

же температуры перехода межфазной области молекулы сорбата растворяются лишь в аморфной сетке *1* и не проникают в межфазную переходную область и сетку *2*.

Энтальпия смешения была рассчитана из соотношения [9]

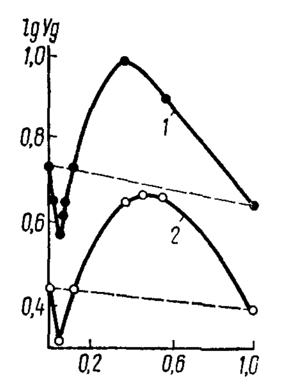
$$\Delta H_m = \Sigma x_i \Delta H_i - \Delta H_{12},$$

где ΔH_i — избыточная энтальпия смешения сорбата с *i*-сеткой; ΔH_m — то же для сорбата с ВПС; ΔH_{12} — энтальпия смешения сеток. Как видно из рис. 7.1, с увеличением доли второй сетки доля переходной области возрастает. Вместе с тем энтальпия смешения проходит через минимум в области малых содержаний одной из сеток (что указывает на ограниченную совместимость, хотя и не является ее общим критерием), а затем, начиная с содержания сетки *2*, равного 0,3, становится положительной и возрастает. Таким образом, увеличение несовместимости при увеличении содержания сетки *2* сопровождается одновременно ростом доли межфазной переходной области, где собственно и проявляется несовместимость. Следовательно, по мере увеличения содержания второго компонента увеличивается доля третьей фазы и общая гетерогенность системы возрастает, что находится в соответствии с результатами прямых электронно-микроскопических наблюдений. Здесь существенно, что сама структура межфазной переходной области также претерпевает изменения по мере увеличения ее доли в системе, что видно из зависимости температуры перехода этой области от ее доли (рис. 7.2). Эта температура с увеличением доли второй сетки возрастает симбатно росту энтальпии смешения (рис. 7.1). Само существование перехода, отвечающего межфазной переходной области, связано, как и в случае несовместимых смесей, с распадом межмолекулярных связей между сегментами разнородных молекул и проявлением молекулярной подвижности в переходной области. Так как межмолеку-

лярные связи с полиуретановой сеткой могут иметь разную природу, то этим может быть объяснен рост температуры перехода в межфазной области с изменением состава. Сам состав переходной области, судя по изменению энтальпии смешения, также непрерывно меняется. Возникновение межфазной переходной области в ВПС было также показано при исследовании ВПС методом ЯМР [11].

Возникновение межфазной области в результате термодинамической несовместимости как в смесях линейных полимеров, так и в ВПС ведет к их существенным структурным изменениям. С точки зрения описания свойств таких систем весьма существенным является то, что свободный объем в таких системах изменяется неаддитивно с изменением состава смеси. Для смеси линейных полимеров было обнаружено [8, 12], что с ростом содержания второго компонента доля переходной области падает, и вследствие избыточной ассоциации компонентов удерживаемый объем может стать меньше аддитивного, что является косвенным указанием на неаддитивное изменение свободного объема. Вместе с тем в некоторых случаях смесей линейных полимеров в результате той же избыточной ассоциации в межфазной области возникает избыточный свободный объем, локализованный на границе раздела фаз между компонентами [12].

Изменение свободного объема системы происходит также при образовании ВПС. Как видно из рис. 7.3, при малых содержаниях сетки *2* удерживаемый объем меньше аддитивного, а, начиная с области положительных значений энтальпии смешения, с увеличением доли переходного слоя удерживаемый объем становится выше аддитивного, что указывает на возникновение более рыхлой структуры межфазного переходного слоя по сравнению со структурами составляющих сеток. Нами была предпринята попытка рассчитать долю свободного объема в ВПС для разных составов на основании теории Фуджиты из данных по диффузии паров бензола в ВПС. На рис. 7.4 представлена зависимость доли свободного объема от содержания второй сетки.



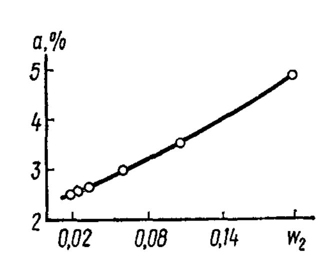


Рис. 7.3. Зависимость lg V_g от содержания сетки 2 в ВПС для бензола (*1*) и ацетона (*2*) при 143° С.

Рис. 7.4. Доля переходного слоя в ВПС как функция содержания сетки 2.

ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ВПС И ЕЕ КОМПОНЕНТАХ

ВПС и ее компоненты	Энергии активации (ккал/моль) при температуре переходов, °C		
	−70	25	60
ВПС с $w_1/w_2 = 0{,}119$	5,8	21,4	25,2
ВПС с $w_1/w_2 = 0{,}174$	5,3	16,7	21,8
ВПС с $w_1/w_2 = 0{,}242$	4,2	15,7	23,2
Сетка 1	12,5	—	37,2
Сетка 2	—	—	12,3

В этом случае также наблюдается немонотонное отклонение доли свободного объема от аддитивного значения. Исходя из уже высказанного ранее положения о том, что отклонения от аддитивности связаны с возникновением переходного слоя, его доля может быть вычислена следующим образом [13].

Свободный объем есть сумма свободных объемов компонентов, т. е.

$$f = (f_1 w_1 + f_2 w_2)(1 - a) + a(\varphi_1 v_1 + \varphi_2 v_2),$$

где f, f_1, f_2 — доли свободного объема ВПС и сеток *1*, *2*; φ_1 и φ_2 — доли свободного объема сеток *1* и *2* в переходной области; v_1 и v_2 — массовые доли сеток *1* и *2* в переходном слое; a — доля переходного слоя; w_1 и w_2 — массовые доли сеток в ВПС. Отклонение доли свободного объема от аддитивной величины будет

$$\Delta f = a[(\varphi_1 v_1 + \varphi_2 v_2) - (f_1 w_1 + f_2 w_2)].$$

Полагая соотношение сеток в переходной области равным таковому в объеме (на основании близости значений поверхностных натяжений компонентов и, следовательно, отсутствия избирательной адсорбции на границе раздела фаз) и учитывая, что $v_2 = 1 - v_1$, $w_2 = 1 - w_1$, уравнение для Δf можно записать в виде

$$\Delta f = a[(\varphi_2 - f_2) + w_1(\varphi_1 - f_1 - \varphi_2 + f_2)]$$

или

$$\Delta f = a(K_1 + K_2 w_1).$$

Графически эта зависимость может быть аппроксимирована уравнением

$$\Delta f = e^{b w_1}(K_1 + K_2 w_1),$$

где b, K_1 и K_2 — константы уравнения.

Определяя все неизвестные методом выравнивания переменных, можно рассчитать долю переходной области и ее изменение с составом (рис. 7.4) Как видно, в области составов до содержания сетки *2*, равного 0,2, доля переходного слоя a возрастает. Хотя сопоставление найденных величин с вычисленными из данных газовой хроматографии показывает, что они достаточно сильно отличаются друг от друга, учитывая приближенность теории Фуджиты, можно считать качественно, что оба метода дают согласующиеся результаты и что неаддитивность свободного объема в ВПС связана с возникновением межфазной переходной области. Ее образование и появление избыточного свободного объема ведут к отклонению вязкоупругих и других свойств смесей [8, 14] от поведения, предсказываемого

в рамках теории свободного объема. Избыточный свободный объем способствует ускорению протекания в смесях релаксационных процессов, в результате чего энергии активации некоторых процессов, относящихся к какому-либо из компонентов смеси, становятся ниже, чем для того же компонента в отдельности. Это было показано как для смеси линейных полимеров [9], так и для ВПС [8]. В качестве примера можно привести данные, рассчитанные на основании ЯМР-спектров для ВПС (см. таблицу). Как видно, введение сетки *2* в полиуретановую сетку *1* приводит к значительному уменьшению энергии активации перехода вблизи —70° по сравнению с энергией активации сетки *1* в отдельности. С увеличением доли сетки *2* наблюдается тенденция к уменьшению энергии активации, связанному с рыхлостью переходного слоя и локализацией свободного объема на межфазной границе.

Таким образом, на рассмотренных двух крайних случаях — смеси линейного полимера и олигомера и ВПС — можно сделать вывод о двух различных механизмах возникновения переходной области при одинаковых термодинамических причинах их возникновения. В первом случае — это кинетические факторы, замедляющие процесс фазового разделения и замораживающие структуру переохлажденного расплава; во втором — «вынужденная» совместимость, определяемая условиями синтеза, вследствие чего полное фазовое разделение невозможно, и система находится в состоянии метастабильного равновесия. Особенностью рассматриваемых систем с коллоидно-химической точки зрения является увеличение гетерогенности системы в результате межфазных взаимодействий.

Таким образом, термодинамическая несовместимость является одним из наиболее фундаментальных факторов, влияющих на формирование смесей полимеров и переходного слоя.

7.4. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ ХЕЛФАНДА

В ряде работ Хелфанда и сотр. [15—22] развита теория границы раздела между двумя полимерами, основанная на статистическом рассмотрении проблемы в рамках решеточной модели. Обычные Гауссовы модели макромолекул и расчет их поведения на решетке методом случайных блужданий применимы только к системам, в которых масштаб негомогенности велик по сравнению с расстояниями между последующими звеньями полимерной молекулы. Для случая совместимых полимеров было найдено, что межфазная область между двумя чистыми фазами достаточно широка. Ситуация коренным образом меняется для несовместимой пары полимеров. В основе теории Хелфанда лежит положение о том [18], что в межфазной области между несовместимыми полимерами существует определенная степень взаимопроникновения. Это приводит к вкладу энергии смешения в межфазное натяжение. Взаимодействие компонентов *A* и *B* может приводить к предпочтитель-

ным расположениям макромолекул в межфазной области. Статистически предпочтительными, однако, являются конформации низкой степени смешения. Однако исключение конформаций, соответствующих взаимопроникновению, приводит к определенной потере конформационной энтропии.

Основными условиями, которые определяют процесс фазового разделения, являются следующие.

В рамках решеточной модели n_A молекул A и n_B молекул B при переходе от чистых фаз к смеси образуют n_{AB} связей AB с энергией ε_{AB}. Величина $n_{AB} \approx n_A z n_B$ $(n_A + n_B)$, где z — число соседей каждой молекулы. Энергия смешения

$$\Delta E = \frac{n_A n_B}{n_A + n_B} z [\varepsilon_{AB} - {}^1/_2 (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})].$$

Несовместимость компонентов A и B может быть охарактеризована параметром χ, согласно Флори:

$$\Delta E = \chi k\ T n_A n_B / (n_A + n_B).$$

По определению, величина $2\chi kT$ есть энергия, необходимая для переноса единицы A из чистой фазы A и единицы B из чистой фазы B и обмена их местами. Величина χ обычно положительна. Эндотермичность смешения связана с тем, что принимается увеличение степени беспорядка при смешении. Переход к макромолекулам средней степени полимеризации z приводит к условию смешения в виде

$$\chi \leqslant 1/z \quad \text{или} \quad \chi z < 1.$$

Это объясняет, почему большинство пар полимеров является несовместимыми, даже если $\chi \approx 0{,}01$, так как обычно $z \gg 100$.

По Е. Хелфанду, на межфазной границе существуют силы, стремящиеся разделить молекулы типов A и B, но таким образом, чтобы при этом не вызвать падения плотности в межфазном слое, связанного с необходимостью существенного изменения свободной энергии. Энергетические силы отталкивания должны быть в таком случае сбалансированы энтропийными силами, определяющими возможность проникновения молекул A в фазу B из-за множества конфигураций молекул A. Однако и в этом случае должно происходить существенное уменьшение энтропии. С точки зрения статистической механики задача сводится к определению статистической суммы полимера A в объеме и на межфазной границе. Отношение этой суммы получают с помощью уравнений диффузии, в результате чего может быть рассчитан профиль концентраций компонентов в межфазной области.

Хелфандом дано рассмотрение для случая двух несовместимых полимеров A и B с малым χ и величиной χz, близкой к единице [18]. Допускаются следующие условия равенства: 1) плотностей мономерных звеньев ρ_0; 2) степеней полимеризации z; 3) эффективных длин повторяющихся единиц «l», так что невозмущенные размеры (среднеквадратичное расстояние между концами цепи) равны zb^2; 4) сжимаемости $\varkappa$.

Предполагается, что в межфазной области между чистыми компонентами A и B происходит падение концентраций каждого из компонентов до нуля при переходе от одного к другому. Толщина переходной области d. В результате стремления каждой молекулы остаться в своем собственном окружении в переходной зоне создается уменьшение плотности $\rho_A(r) + \rho_B(r)$ по сравнению с ρ_0 (r — расстояние от границы раздела), что связано с потерей конформационной энтропии. Падение плотности должно вызвать существенное уменьшение свободной энергии. Энергетические силы отталкивания в таком случае должны быть сбалансированы энтропийными силами, определяющими возможность проникновения молекул A в фазу B. Однако и в этом случае должно происходить существенное уменьшение энтропии. Определение отношения статистической суммы для полимера A в объеме и на межфазной границе может быть получено с помощью уравнений для диффузий, в результате чего может быть рассчитан профиль плотностей компонентов в межфазной области.

Отношение плотности компонента A $\rho_A(x)$ в точке x межфазной области к плотности полимера в объеме, при условии равенства плотностей A и B и в ряде других допущений, дается соотношением

$$\rho_A(x)/\rho_0 = \{1 + \exp[(2/6\chi)^{1/2} + x/b]\}^{-1},$$

где χ — параметр взаимодействия теории Флори — Хаггинса.

В качестве меры толщины межфазной области может быть взята величина

$$\rho_0 [(\partial\rho_A/\partial x)_{x=0}]^{-1} = 2b/(6\chi)^{1/2},$$

где b — эффективная длина звена. Межфазное натяжение выражается как

$$\gamma = (x/6)^{1/2} b\rho_0/kT.$$

Поскольку параметр взаимодействия, при котором в смесях начинается расслоение, очень мал ($\chi \approx 0{,}01$), то очевидно, что его увеличение, характеризующее усиление несовместимости, приводит к толщинам переходной области (где осуществляется взаимная диффузия сегментов), которые сопоставимы с размерами мономерного звена. Как видно из представлений, развитых Е. Хелфандом, на межфазной границе возможна только ограниченная диффузия сегментов цепей в очень малой по размерам области, что исключает, естественно, образование переходной области, представляющей собой раствор сегментов молекул одного типа в сегментах поверхности другого полимера.

Таким образом, конформационные эффекты в межфазной области и возможность взаимной диффузии не могут также быть причинами возникновения переходной области, характеризующейся проявлением присущих ей свойств и значительной толщиной. Однако существование протяженной переходной области доказано экспериментально, и поэтому вопрос о механизме ее образования представляет значительный интерес.

В общем виде, согласно Хелфанду [15—22], структура межфазного слоя определяется одновременным действием следующих факторов — энергии контактов между звеньями полимера и выигрышем конформационной энтропии, если такие контакты не возникают. Поэтому задача сводится к статистическому вычислению энтропии для данного профиля концентраций компонентов с последующей минимизацией свободной энергии.

Макромолекулы типа A и B (их числа соответственно N_A и N_B) располагаются на решетке из n ячеек таким образом, чтобы заполнить все места на решетке. Эта решетка представляет собой n_L слоев, параллельных границе раздела с n_S ячейками в каждом слое, так что

$$n = n_S n_L.$$

Координационное число ячейки z, так что она имеет $z\ (1 - 2m)$ соседей в том же слое и mz — в смежных слоях. Принимается равная молекулярная масса обоих полимеров, равная z (степень полимеризации).

n полимерных единиц располагаются на решетке в определенной последовательности, причем предполагается, что $N_A = N_B$ и что в последовательности звеньев на решетке сначала располагаются z звеньев молекулы A, затем от $z + 1$ до $2z$ звеньев B и т. д. чередующимся образом.

Вследствие существования потенциала отталкивания между единицами A и B в соседней ячейке система разделяется на фазы A и B и межфазную область между компонентами. Математически это означает, что существует число слоев L, в которых доля занятых мест φ_{lk} компоненты K равна единице для многих слоев, а затем происходит переход через малое число слоев и эта величина обращается в нуль. Полная занятость решетки требует соблюдения условия $\varphi_{LA} + \varphi_{LB} = 1$. Эти величины φ и должны быть выбраны таким образом, чтобы минимизировать свободную энергию системы. Хелфандом проведена модификация конформационной статистики, поскольку благодаря негомогенному распределению плотности и анизотропии направлений связей в цепях для данного случая статистика должна отличаться от используемой для чистой фазы.

Центральной частью теории является вычисление вклада конформационной энтропии в негомогенность системы $S_{нг}$. Последнее проведено в рамках классической теории Флори — Хаггинса. Конформационная энтропия связана с потерей конформационной свободы в результате того, что молекулы вблизи границы раздела должны «возвратиться» в свою собственную фазу.

Свободная энергия, связанная с негомогенностью системы $F_{нг}$, является суммой — $TS_{нг}$ и энергии смешения, под которой понимается смешение слоев, т. е. $F_{нг} = E_{нг} - TS_{нг}$.

Величина $E_{нг}$ может быть описана как свободная энергия контактов и их обмена.

Опуская сложные математические построения автора, дадим только окончательные результаты, вытекающие из минимизации

свободной энергии. Последняя дает функцию распределения плотности в межфазной области и величину межфазного натяжения γ, определяемую из условия

$$\gamma a = F_{\text{н г}},$$

где a — поперечное сечение ячейки решетки.

Применение методов вычислительной техники позволило для разных величин параметра взаимодействия Флори — Хаггинса χ рассчитать объемную долю единиц A в первом слое φ_{1A} со стороны поверхности B из условия, что минимальная свободная энергия соответствует симметрии

$$\varphi_{L_1B} = \varphi_{1-L_1B}.$$

Существенно, что в основном переход из одной фазы в другую происходит в слоях 1,0, 1 и 2 для $\chi > 0{,}05$, а преимущественно в слое 0 и 1.

Далее, в теории рассматривается иной масштаб негомогенности [16], когда она простирается на бо́льшие расстояния, чем между слоями в решетке. Для постепенного перехода от A к B получается следующее упрощенное выражение для профиля негомогенности с учетом того, что величина l принимается как непрерывная переменная

$$\varphi_{L_1A} = \left\{1 + \exp\left[2\,(\chi/m)^{1/2}\left(L - \frac{1}{2}\right)\right]\right\}^{-1}$$

и межфазное натяжение $\gamma_a = kT\,(\chi m)^{1/2}$.

Согласно Хелфанду, величина $2\,(m/\chi)^{1/2}$ является характеристической толщиной межфазного слоя. Хотя теория не была сопоставлена с экспериментом из-за неопределенности, касающейся величины m, теория в качестве основного результата дает весьма узкую межфазную область.

Численные решения уравнений, полученных Хелфандом для ряда рассмотренных случаев, дано в работе [22]. В частности, на основе решеточной модели дается решение для полимера, находящегося в контакте с непроницаемой местной границей, соответствующее условию $\varphi_{LP} = 1$, $L \gg 1$, для L до 4. В последнем случае также происходит потеря энтропии от слоя к слою.

В последующем Хелфандом [17, 19, 22] была развита также теория границы раздела между концентрированным раствором полимера и растворителем и для двух растворов, в которой также на основе статистического рассмотрения поведения макромолекул на решетке с учетом теории Флори — Хаггинса были определены величина межфазной области и профиль плотностей.

Хелфандом развита также теория межфазной границы для блоксополимеров, где происходит образование доменов и фазовое расслоение [18, 20, 21].

Хелфанд [18] считает, что для экспериментального подтверждения теоретических представлений необходимы тщательные исследования χ между двумя полимерами, хотя отмечает трудности иссле-

дования термодинамических свойств несовместимых полимеров. Эта задача успешно решается в работах (см гл. 6). Существенным является также экспериментальное определение межфазного натяжения между парами полимеров.

Как видно из представлений, развитых Хелфандом, на межфазной границе возможна только ограниченная диффузия сегментов цепей в очень малой по размерам области. Этот теоретический результат противоречит концепции сегментальной растворимости на межфазной границе, развитой Воюцким и Кулезневым [5] и подвергнутой обстоятельному разбору и критике в [23].

7.5. РОЛЬ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В ФОРМИРОВАНИИ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ

Отличительной особенностью полимеров, существенной при получении смесей, является также близость величин поверхностного натяжения известных органических полимеров (в пределах 20—80 дин/см), что приводит к весьма низким значениям межфазного натяжения [24]. Этот фактор определяет также коллоидно-химический механизм образования переходного слоя.

Спецификой полимер-полимерных бинарных смесей, определяющейся межфазным натяжением, является во многих случаях образование устойчивых дисперсных систем в результате индуцированного эмульгирования (диспергирования) при контакте и прогревании и механическом воздействии на смеси. В самом деле, как установлено исследованиями последних лет [6,25], межфазная граница становится неустойчивой при натяжении порядка нескольких десятых дин на сантиметр. Для полимеров эта неустойчивость существенно возрастает из-за воздействия следующих факторов [1—3].

1. Отдельная полимерная фаза представляет собой набор полимергомологов. Однако в зависимости от длины цепи полимергомологи имеют различное поверхностное натяжение (гл. 5), которое в широком интервале молекулярных масс может быть описано уравнением

$$\gamma = \gamma_\infty - K/M^{2/3},$$

где γ_∞ — поверхностное натяжение полимера с бесконечно длинной цепью; K — константа; M — молекулярная масса. Отметим, что различие в величинах поверхностного натяжения отдельных гомологов может достигать 10—20 дин/см. Поэтому изменение содержания низкомолекулярных полимергомологов в межфазной области (они наиболее подвижны) может привести в соответствии с законом минимизации свободной энергии к уменьшению межфазного натяжения и к облегчению процесса диспергирования при прогревании смеси и действии механических напряжений.

2. Полимер представляет собой набор молекул с сильно отличающимися размерами, соответствующими в первом приближении

невозмущенным размерам в Θ-растворителе, если полимерную фазу рассматривать как раствор полимергомологов. Поэтому тепловые (броуновские) возмущения граничной поверхности должны приводить к дифференциации по размерам в межфазной области, т. е. к обогащению пограничного слоя дисперсной фазы и ее адсорбционного слоя молекулами меньшего эффективного размера. Это следует из влияния искривления границы раздела фаз на основные параметры термодинамического равновесия [4]. Понятно, что обогащение может происходить не только за счет низкомолекулярных фракций Межфазный слой, обогащенный низкомолекулярными полимергомологами и примесями, естественно, может служить своеобразным стабилизатором эмульсии (дисперсии).

3. Наличие в смеси поверхностно-активных примесей, роль которых могут играть и низкомолекулярные полимергомологи (см. выше), должно приводить к хорошо известному в коллоидной химии явлению солюбилизации подобных примесей [26].

Из изложенного следует, что в полимерных смесях должны образовываться устойчивые в термодинамическом или кинетическом смысле дисперсные системы со всеми особенностями подобных систем. Следует указать, что идея о самопроизвольно образующихся эмульсиях как результате расслоения двух полимеров, растворенных в общем растворителе, успешно развивается в последние годы Кулезневым [6]. Как видно, подобные явления могут иметь место и для систем, не обладающих совместимостью в отсутствие растворителя. Отметим, что термодинамическая устойчивость бинарной полимерной дисперсной системы может быть обусловлена тем, что для межфазного натяжения полимеров величина $d\gamma/dT$ отрицательна [24] Поэтому должно иметь место неравенство

$$S^{\gamma} > yS_1 + zS_2,$$

где S_1 и S_2— энтропии первой и второй фаз дисперсной системы; S^{γ} — энтропия межфазного слоя; y и z — константы. Так как энтропия межфазного слоя выше энтропии объема дисперсной системы, то для рассматриваемого случая отрицательное значение изменения термодинамического потенциала ΔG получается при возрастании энтропии системы в результате преобладания энтропийного члена в уравнении $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

С целью подтверждения развитых представлений были исследованы смеси полимеров с близкими значениями поверхностного натяжения: полиоксиметилен (ПОМ), полиамид-5,4,8 (ПА), полиэтилен низкой (ПЭНП) и высокой (ПЭВП) плотностей [27]. Смесь ПОМ — ПА готовили как испарением общего растворителя (ДМФ), так и прессованием смеси порошков при 80° С. Смеси ПОМ — ПЭНП и ПОМ — ПЭВП получены методом экструзии смесей порошков при 180° С. Были измерены краевые углы смачивания поверхностей жидкостями с различными поверхностными натяжениями $\gamma_{\text{т г}}$ [28]. Из этих данных поверхностные натяжения определяли

по уравнению Элтона [28]

$$2\gamma_{т\,р} = \gamma_{ж\,г}[1 + (1 + \cos\Theta)],$$

применимость которого для многих систем была доказана [28]. Данные измерений для упомянутых смесей представлены на рис. 7.5, *а* — *в*. В связи с тем что резкие измерения поверхностного натяжения смесей ПОМ — ПЭНП и ПОМ — ПЭВП происходят в области малых добавок другого компонента, на рис 7.5, *б*, *в* использована своеобразная логарифмическая шкала для оси концентраций: до 50% концентрации с ПЭВП отложены величины $\lg C/2$, после 50% — $\lg (100 - C)/\lg 2$.

Главной особенностью полученных результатов является наличие экстремальной зависимости поверхностное натяжение — состав смеси, причем поверхностное натяжение в максимуме выше поверхностного натяжения отдельных компонентов Обнаруженная закономерность не зависит от способа получения смеси Это позволяет считать, что при образовании смеси происходит миграция низкомолекулярных полимергомологов и поверхностно-активных примесей в межфазную область дисперсной системы. Так как такая миграция должна сопровождаться уменьшением межфазного натяжения, то процесс этот становится термодинамически выгодным, а обеднение дисперсионной среды упомянутыми гомологами, как видно, приводит к повышению поверхностного натяжения смеси. Возникающие при этом броуновские нарушения межфазной границы раздела приводят к дальнейшей дифференциации макромолекул по размерам на этой границе, т. е. к усилению процесса диспергирования. Кроме того, при наличии поверхностно-активных примесей должен протекать процесс солюбилизации, т. е. поглощение этих примесей частицами дисперсной фазы, что способствует росту поверхностного натяжения дисперсионной среды.

Отличие системы ПОМ — ПА от систем ПОМ — ПЭНП и ПОМ — ПЭВП, где наблюдаются два максимума, заключается, по нашему мнению, в различной концентрации добавляемого компонента, при которой происходят обращение фаз, сопровождающееся коалесценцией, или образование кратных систем. В самом деле, ПОМ и ПА обладают значительным набором водородных связей. Образование этих связей на межфазной границе приводит к большей емкости дисперсионной среды в случае системы ПОМ — ПА, нежели для системы ПОМ — ПЭ, где таких связей нет. Поэтому полученные данные можно интерпретировать с той точки зрения, что образование дисперсий типа *А* в *В* и *В* в *А* (*А*, *В* — компоненты) возможно лишь в области малого содержания другого компонента. Так как таких систем должно быть большинство, то следует ожидать резкого изменения свойств в области малых добавок другого компонента, что фактически и наблюдается для системы ПОМ — ПЭ. Это подтверждается тем, что для систем ПОМ — ПЭ в области средних составов поверхностное натяжение ниже такового для отдельных компонентов, так как из-за обращения фаз, коалесценции и образования

кратных систем на поверхность (т. е. границу раздела смесь — воздух) выходят частицы, поверхностный слой которых обогащен низкомолекулярными полимергомологами и поверхностно-активными примесями.

Еще одно подтверждение развиваемым представлениям получено следующим образом. Была осуществлена экстракция низкомолекулярных полимергомологов из порошка ПЭНП бензолом. Масса экстракта составила 6,7%, причем по данным элементного анализа она идентична ПЭ. Данные по поверхностному натяжению экструдатов, изготовленных из ПЭ после экстракции, показали, что при удалении низкомолекулярных полимергомологов резко возросло поверхностное натяжение смеси, максимум в области содержания ПОМ 2—3% исчез, а с ростом ПОМ в смеси поверхностное натяжение падает, так как из-за коалесценции, обращения фаз или образования кратных систем на поверхность выходят частицы ПОМ, снижающие поверхностное натяжение системы.

Известно, что смеси несовместимых полимеров из-за высокой вязкости могут быть достаточно стабильными, что указывает на длительную кинетическую устойчивость дисперсной системы. Такого типа устойчивость была проверена на системе, компоненты которой сильно отличаются по поверхностному натяжению и в которой межфазное натяжение достаточно велико, чтобы препятствовать процессу эмульгирования: поликапроамид (ПКА) — фторопласт (ФТ). Образцы этой смеси готовили прессованием при 160° С, что обеспечивало образование прочных прозрачных пленок из чистого ПКА, т. е. указанные условия были достаточны для коалесценции частиц ПКА (ФП благо-

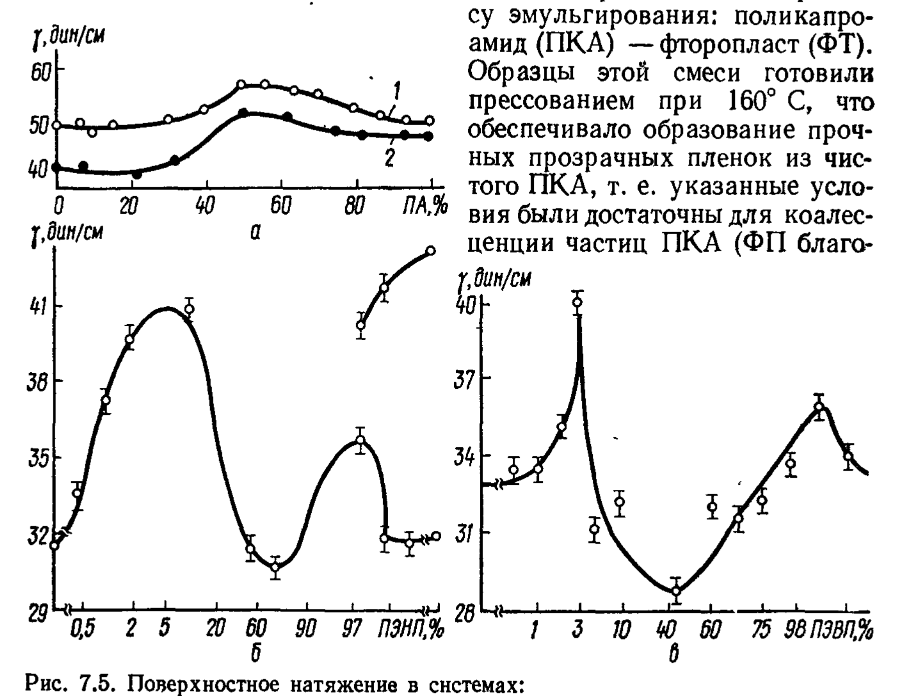


Рис. 7.5. Поверхностное натяжение в системах:

а — ПОМ — ПА, полученной испарением из общего растворителя (*1*) и совместным прессованием (*2*); *б* — ПОМ-ПЭНП; *в* — ПОМ-ПЭВП.

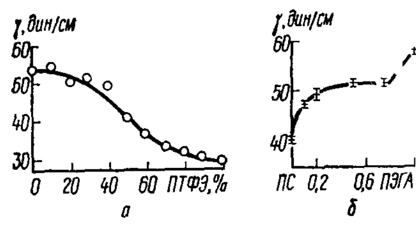


Рис. 7.6. Поверхностное натяжение в системах:
а — ПТФЭ — ПА; *б* — ПС — ПЭГА.

даря высокой пластичности дает пленки из порошка при комнатной температуре). Соответствующие результаты представлены на рис. 7.6, *а*. Обнаруженное поведение смеси можно объяснить лишь тем, что здесь преобладающий компонент служит дисперсионной средой, которая образует и поверхностный слой. Поэтому в области малого содержания другого компонента натяжение смеси близко к поверхностному натяжению компонента, образующего дисперсионную среду. В области же средних составов должно происходить обращение фаз, что выражается в сильном изменении поверхностного натяжения смеси.

Поверхностное натяжение системы ПС — полиэтиленадипинат [29], наоборот, растет в области малых содержаний другого компонента, мало изменяясь в области средних составов (рис. 7.6, *б*). Так как по данным измерения термодинамического потенциала эта система несовместима, то проявление поверхностной активности ПС в областях малых добавок другого компонента возможно лишь благодаря кинетической устойчивости системы.

Таким образом, реализация дисперсий одного полимера в другом в условиях термодинамической или кинетической устойчивости системы приводит к разным характерным зависимостям поверхностного натяжения смеси от состава.

7.6. О СТРУКТУРЕ МЕЖФАЗНЫХ СЛОЕВ

Развитые коллоидно-химические представления о механизме формирования смесей полимеров и переходного слоя в результате неустойчивости межфазной границы и возможности индуцированного эмульгирования были подтверждены прямыми электронно-микроскопическими наблюдениями [30]. Электронномикроскопическим методом было исследовано формирование переходного слоя в системе ПЭНП — ПОМ. Смеси приготавливали в области температур, где отсутствовала термодинамическая совместимость компонентов.

На рис. 7.7 показана область контакта ПЭНП и ПОМ. Основным структурным элементом ПОМ являются ламелярные агрегаты размером 0,2—0,5 мкм. Структура ПЭНП представлена глобулоподобными элементами размером до 0,2 мкм. Как видно, компоненты разделены границей, по обе стороны которой на расстоянии 1 мкм наблюдаются морфологические отличия от структуры объемных фаз. В частности, отсутствуют элементы, характерные для объемной части ПЭ, а в массе ПОМ также можно выделить слой, в котором заметна

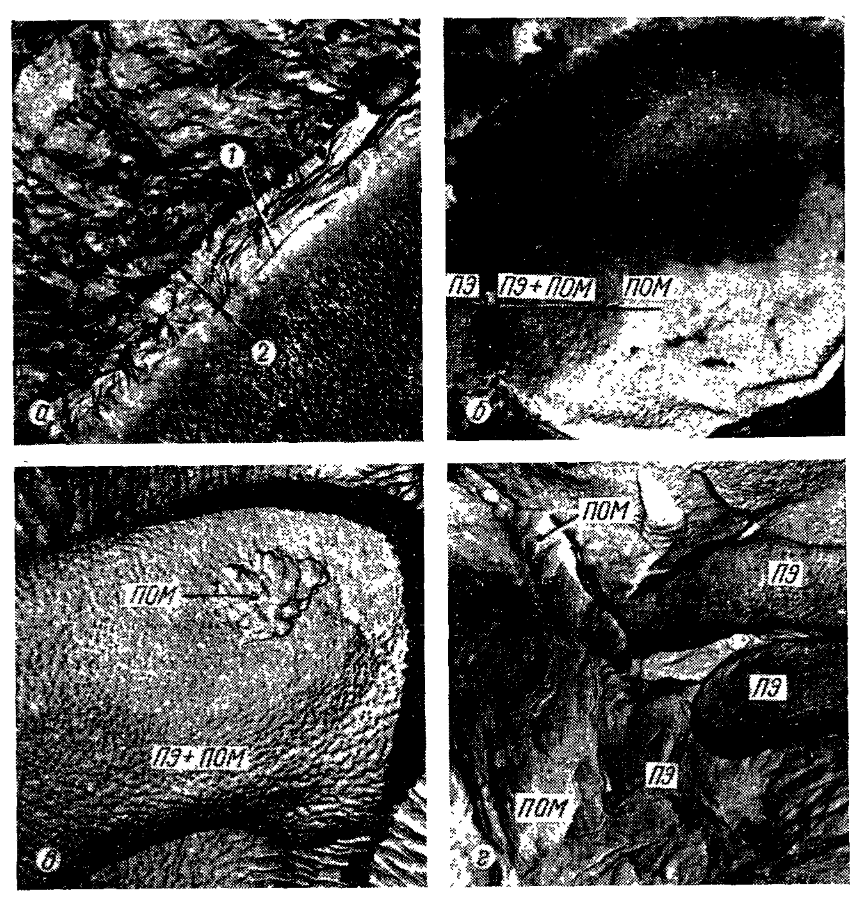


Рис. 7.7. Контактная область между компонентами в системе ПОМ — ПЭНП:
а — граничный, *б* — переходный слой, образующийся после термообработки; *в* — переходный слой после деформации; *г* — точка обращения фаз

несколько иная по сравнению с остальной частью полимера организация структурных элементов. Из анализа электронномикроскопических данных следует вывод о наличии вблизи границы раздела между компонентами двух слоев, имеющих морфологические отличия по сравнению с объемными частями компонентов.

В соответствии с работой [30] после термообработки граничная поверхность между компонентами становится нечеткой и на ее месте возникает слой, имеющий морфологические признаки, характерные как для одного, так и для другого полимеров (рис. 7.7, *б*). При этом можно наблюдать контурные линии, ограничивающие этот слой. Для более четкого выявления границ слоя был использован прием перевода системы в ориентированное состояние. При этом и внутренняя, и внешняя линии, ограничивающие слой, становятся более выраженными (рис. 7.7, *в*). Расположенная в эпицентре фигуры час-

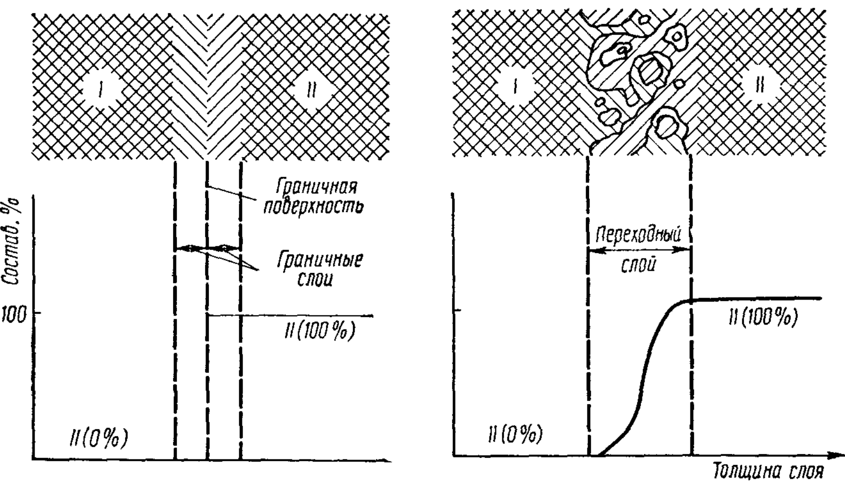


Рис. 7.8. Схема контактной области в смеси двух полимеров:
I — компонент *А*; *II* — компонент *В*

тица ПОМ имеет неровную поверхность, что является следствием ее «рассасывания» в окружающей среде.

Из приведенных результатов следует, что в области контакта двух полимеров могут наблюдаться морфологические изменения двух типов. Для первого характерным является наличие граничной поверхности и двух слоев по обе стороны от нее. Для второго типа изменений характерно присутствие одного переходного слоя, ограниченного с двух сторон. Наблюдаемые результаты можно объяснить исходя из адсорбционных представлений и ограничивающего влияния поверхности наполнителя на процессы структурообразования [31, 32]. При начальном контакте двух фаз адсорбционное взаимодействие макромолекул на межфазной границе приводит к подавлению процесса структурообразования вблизи граничной поверхности, которое детально описано для аморфных и кристаллизующихся полимеров, находящихся в таких условиях на поверхности твердого тела [31—33]. В рассматриваемом случае такое влияние распространяется по обе стороны от граничной поверхности. Это означает, что каждый полимерный компонент препятствует структурообразованию в граничащей с ним области второго полимерного компонента. Область между двумя полимерными фазами может рассматриваться как состоящая из двух контактирующих друг с другом граничных слоев, причем морфологические характеристики каждого однокомпонентного граничного слоя отличаются от соответствующих характеристик в объеме. Отличие может заключаться как в отсутствии структурных элементов, характерных для объема, так и в отношении фаз, имеющихся в переходном слое. Вместе с этим рассматриваемая система способна к образованию переходной области, являющейся результатом коллоидно-химических процессов на границе между компонентами. Вследствие близости величин

поверхностного натяжения контактирующих полимеров они способны к самопроизвольному эмульгированию. Как видно из рис. 7.7, *б*, при термообработке смеси происходит размывание граничных областей обоих компонентов из-за внедрения микрообъемов одного полимера в массу другого. Такая возможность была предсказана на основании данных по поверхностному натяжению смесей ПЭ и ПОМ. Рис. 7.7, *г* фактически иллюстрирует механизм индуцированного эмульгирования и образования кратных систем вблизи граничной поверхности. В результате такого процесса образуется переходная область, отличающаяся по своей морфологии и по составу от рассмотренной для начального момента формирования смеси. В эту двухкомпонентную переходную область, которая может быть многофазной, входят в виде сосуществующих микрофаз оба полимера, причем их соотношение непрерывно меняется по мере перехода от основной массы одного полимера к массе другого.

Таким образом, для смеси двух полимеров, полученной в условиях, при которых не реализуется термодинамическая совместимость, возможно образование контактной области двух типов (рис. 7.8 и 7.9).

Переходный слой может в этом случае быть описан как эмульсия, образовавшаяся вследствие неустойчивости межфазной границы [3]. Для случая малого содержания одного компонента в другом система схематически представлена на рис. 7.9,*б*. Согласно этой схеме дисперсная частица окружена переходным слоем, представляющим собой микроэмульсию, частицы в которой значительно меньше частиц дисперсной фазы. В этом заключается отличие структуры рассматриваемых систем от смесей, где переходный слой не имеет характера эмульсии, хотя вся двухфазная смесь в целом, по В. Н. Кулезневу, может рассматриваться как эмульсия больших частиц одного компонента в другом Возникновение «эмульсионного» переходного слоя возможно и в том случае, если распределение компонентов в системе

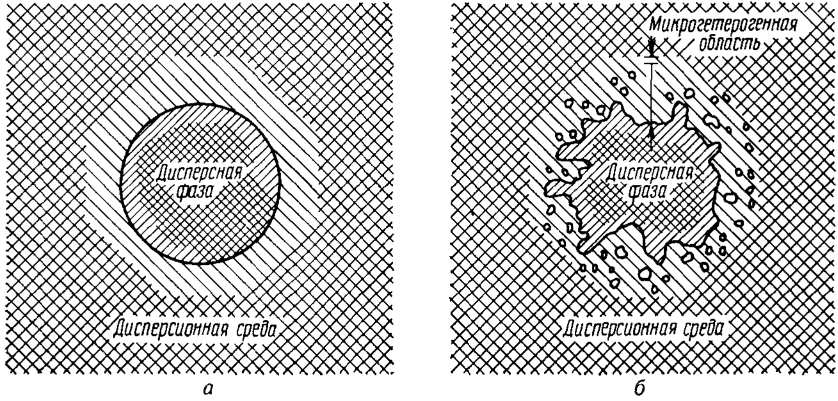


Рис. 7.9. Схематическое изображение частицы полимерной дисперсной фазы в полимерной дисперсионной среде: *а* — переходный слой с измененными свойствами (рис. 7.8, I); *б* — переходный слой, представляющий собой микроэмульсию.

не дискретно, но оба они являются непрерывными взаимопроникающими фазами.

Для смеси двух полимеров, полученной в условиях, при которых не реализуется термодинамическая совместимость, возможно образование контактной области двух типов (см. рис. 7.8).

1. Первый тип представляет собой два граничных слоя, разделенных граничной поверхностью и имеющих морфологические отличия от объемной части полимера и постоянный химический состав.

2. Во втором типе реализуется переходный слой, представляющий собой самопроизвольно образующуюся эмульсию одного полимера в другом и характеризующийся переменным составом.

Таким образом, формирование переходного слоя первого типа определяется термодинамическим механизмом, а второго — коллоидно-химическим. К первому типу переходной области относятся также те случаи, где в несовместимой системе в переходном слое находятся микрообъемы обоих полимеров как результат действия локальных напряжений и реологических факторов [30].

При повышенных температурах, когда облегчены пластические деформации, в области контакта одного полимера с расплавом другого диффузионные процессы могут осуществляться с различной скоростью вследствие гетерогенности структуры полимера. Очевидно, диффузионные процессы будут происходить с большей скоростью в местах границ структурных элементов и в аморфных областях. При наличии напряжений в контактной зоне возможны перемещения отдельных элементов структуры. Следовательно, в контактной зоне имеются такие места, где возможно локальное искажение фазовых разделов ввиду их неоднородности и под действием внутренних напряжений возможен перенос значительных объемов одного полимера в межструктурные области другого. При этом, разумеется, не снимается возможность взаимной диффузии в результате сегментальной подвижности. Такая схема объясняет, в частности, появление переходных слоев значительной толщины, которые не могут быть объяснены с позиций сегментальной растворимости.

Второй тип контактной области может возникать только для таких пар полимеров, которые имеют близкие значения величин поверхностного натяжения, что является необходимым условием индуцированного эмульгирования полимеров на границе раздела. В этом случае процесс эмульгирования в контактной зоне ведет к образованию поверхностного слоя, являющегося эмульсией двух несовместимых компонентов.

Существенно отметить роль термодинамической совместимости или несовместимости в расплаве на фазовые расслоения и структуру смеси. Было найдено [34], что для смесей полиоксиметилена с полиэтиленом наблюдается резкое падение степени кристалличности смесей, полученных охлаждением из расплава в области таких содержаний ПОМ, где энтальпия смешения отрицательна, т е система является термодинамически более устойчивой. Это позволяет предположить, что степень кристалличности системы существенно зависит

от того, происходит ли процесс кристаллизации при охлаждении из расплава, где компоненты совместимы или где совместимость отсутствует. Можно предположить, что наличие термодинамической устойчивости (совместимости) в расплаве ведет при охлаждении последнего к затруднению разделения на фазы и тем самым создаются неблагоприятные условия для кристаллизации по сравнению с тем случаем, когда система неустойчива еще в расплаве и в ней существует макрогетерогенность, т. е. фазовые области отдельных компонентов, что облегчает процесс макрофазового разделения при понижении температуры.

К сожалению, эти вопросы, как и вопросы, связанные с изучением кинетики фазового расслоения в смесях как функции состава, температуры и степени устойчивости, практически не изучены.

Процессы макрофазового расслоения и межфазное взаимодействие между компонентами весьма существенно влияют на многие свойства смесей и в том числе на реологические свойства расплавов [35].

В ряде работ [36—38] наблюдались экстремальные изменения реологических свойств полимерных смесей в области малых содержаний одного из компонентов.

Для установления общности физической картины следует выяснить связь этих эффектов с вязкостью исходных компонентов. Для исключения влияния химической природы смешиваемых полимерных жидкостей необходимо наличие резко отличных значений температурного коэффициента вязкости. Поэтому в ряде работ исследовались реологические свойства ацетобутирата целлюлозы (АБЦ), энергия активации вязкого течения которого высока, и полиоксиметилена (ПОМ), имеющего небольшие значения E. Изменение реологических свойств такой смеси при варьировании состава и температуры сопоставляли с ее термодинамическими характеристиками.

Температура плавления ПОМ 170° С. Плавление АБЦ происходит в широкой области температур 110—168° С. Бинарные смеси исходных полимеров готовили на литьевой машине. Вязкость образцов измеряли на капиллярном вискозиметре МВ-2 в атмосфере аргона в области температур 170—200° С при напряжениях сдвига $\tau = (1{,}23-20) \cdot 10^4$ дин/см^2. Использовали капилляр диаметром 0,85 и длиной 8,3 мм. Методом обращенной газовой хроматографии определяли абсолютный мольный удерживаемый объем сорбата, по которому рассчитывали избыточную энтальпию смешения АБЦ и ПОМ.

Были получены кривые течения для ПОМ, АБЦ и их смесей. Вязкость АБЦ зависит от τ (или скорости сдвига γ). В то же время ПОМ является ньютоновской жидкостью, т. е. его вязкость не зависит от режима деформирования. Характер кривых течения ПОМ почти не изменяется при введении в него до 50% АБЦ, и только при содержании АБЦ выше 80% кривые течения смеси подобны зависимости $\lg \tau$ ($\lg \gamma$) для исходного АБЦ. Если отдельные участки

кривых течения АБЦ и его смесей с ПОМ аппроксимировать известным степенным уравнением $\gamma = k\tau^n$, то зависимость показателя степени этого уравнения от состава проходит через максимум при содержании ПОМ 10%, так что $n_{см} > n_{АБЦ}$ при концентрации ПОМ до 20% (рис. 7.10). При дальнейшем увеличении содержания ПОМ происходит постепенное уменьшение $n_{см}$ до $n_{ПОМ} = 1$.

Зависимость вязкости от состава для смеси расплавов АБЦ и ПОМ (рис. 7.11) можно разделить на три характерных участка: участки *I* и *III* — области концентраций одного из компонентов смеси до 20% и участок *II* — область соизмеримых концентраций. Участок *I* характеризуется тем, что при всех τ добавление в расплав ПОМ до 20% АБЦ приводит к довольно сильному возрастанию вязкости смеси. Так, например, наибольшая ньютоновская вязкость ПОМ возрастает при этих условиях более чем в 2 раза. При увеличении τ вязкость смеси возрастает более медленно и до меньших величин. На участке *II* с ростом концентрации АБЦ до 50% во всех случаях вязкость смеси практически не изменяется. Далее, при увеличении содержания АБЦ до 80% наблюдается постепенный переход от возрастания вязкости смеси до ее уменьшения в зависимости от выбранной температуры. На участке *III* вязкость смеси сначала резко падает, а затем возрастает, приближаясь к вязкости АБЦ. Положение минимума на кривой вязкость — состав зависит от τ. Рост вязкости на участке *I* связан с тем, что компоненты смеси в этой области составов совместимы друг с другом (как это будет показано ниже) и молекулярное диспергирование способствует усилению суммарного межмолекулярного взаимодействия за счет возникновения новых связей между макромолекулами ПОМ и АБЦ. В результате этого и уменьшается текучесть расплава ПОМ. Для раствора АБЦ в ПОМ характерно постепенное незначительное повышение энергии активации течения с ростом содержания АБЦ (см. рис. 7.9). При увеличении концентрации АБЦ выше 20% начинается постепенное затянутое в широком концентрационном интервале расслоение системы на две фазы, при этом роль непрерывной среды, очевидно, играет расплав АБЦ. Как уже отмечалось, ПОМ и АБЦ характеризуются резко отличными величинами энергии активации течения, $E_{ПОМ} = 8{,}5$ и $E_{АБЦ} = 32$ ккал/моль. Поэтому даже в такой довольно узкой области температур, 170—200° С, соотношение между вязкостями компонентов смеси сильно изменяется. Вязкость и другие реологические параметры эмульсий в большей мере зависят от свойств непрерывной фазы, чем от свойств эмульгированного вещества. Поскольку вязкость АБЦ (непрерывной среды), например, при температуре 170° С выше вязкости ПОМ, то $\eta_{см}$ в области фазового расслоения системы возрастает с ростом концентрации АБЦ. Обратная картина наблюдается при 200° С.

Выраженное разделение системы на две фазы должно сопровождаться резким уменьшением вязкости смеси в узкой области концентраций. Как видно из данных, полученных при разных температурах, эффекты падения вязкости и ее глубина мало зависят от

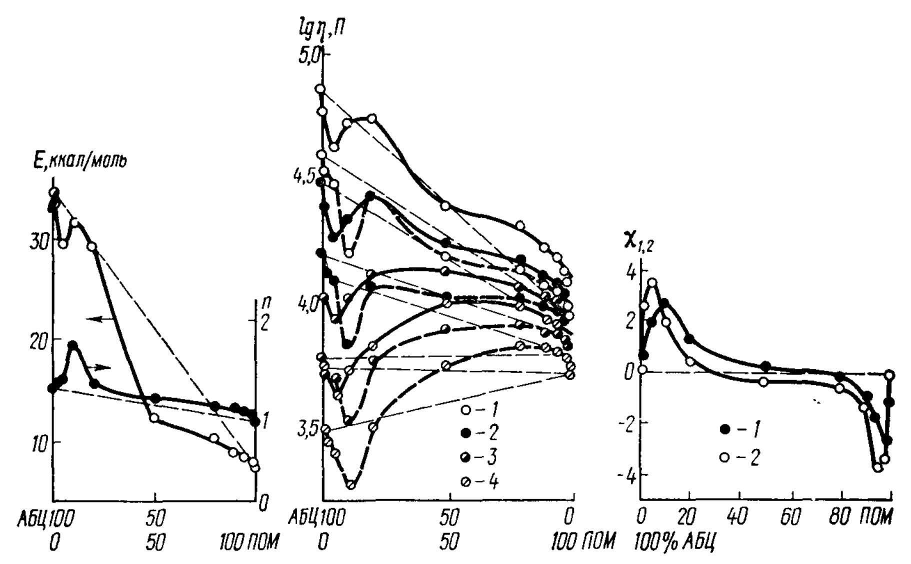


Рис. 7.10. Зависимость энергии активации (E) и показателя течения расплава (n) от состава смесей АБЦ — ПОМ.

Рис. 7.11. Зависимость вязкости от состава смеси расплавов АБЦ и ПОМ от состава при $\tau = 0$ (сплошные линии) и $\tau = 2 \cdot 16^5$ дин/см² (пунктир) при 176 (*1*), 180 (*2*), 190 (*3*) и 200° С (*4*).

Рис. 7.12. Концентрационная зависимость ψ_{12} для расплава смеси АБЦ и ПОМ при 182 (*1*) и 200° С (*2*).

соотношения вязкостей компонентов. Энергия активации в области выраженного фазового разделения системы также проходит через минимум. Отметим, что зависимость E (состав) для исследованной смеси аналогична таковой для растворов полимеров [39] (см. рис. 7.10). Как видно из изложенного, мы связываем аномалии вязкости со степенью термодинамического взаимодействия компонентов (их совместимостью).

Для доказательства этого положения рассмотрим термодинамические характеристики смеси АБЦ и ПОМ, в частности параметры термодинамического взаимодействия Флори — Хаггинса χ_{12} между компонентами смеси, определяющие термодинамическую устойчивость системы (см. гл. 6). Считается, что при $\chi_{12} < 0$ полимеры совместимы, а при $\chi_{12} > 0$ несовместимы.

Зависимость χ_{12} от состава при двух температурах приведена на рис. 7.12. На этой зависимости можно выделить концентрационные интервалы, в которых компоненты являются термодинамически совместимыми или несовместимыми. Например, для смеси АБЦ и ПОМ интервал совместимости простирается на область концентраций АБЦ до 20% при 182° С и 50% при 200° С, т. е. область максимальной термодинамической устойчивости системы приходится на

5% содержания АБЦ. Именно в этой области концентраций наблюдается резкое возрастание вязкости смеси. При большем содержании АБЦ в смеси термодинамическая устойчивость системы уменьшается. Наиболее термодинамически неустойчивая система реализуется при 90—95% содержания АБЦ. При этом с повышением температуры система становится более термодинамически неустойчивой. Это состояние системы сопровождается резким уменьшением ее вязкости в данной области составов (см. рис. 7.11).

Таким образом, наблюдаемые экстремальные изменения реологических свойств смесей полимеров являются следствием изменения термодинамических параметров системы и определяются в первую очередь термодинамической совместимостью или несовместимостью компонентов при определенных составах. Обнаружение и изучение таких аномалий, которые не имеют аналогов в низкомолекулярных жидкостях, имеет большое значение с научной и практической точек зрения.

Таким образом, можно считать, что толщина межфазного слоя объясняется отмеченными особенностями его структуры и является, как видно из морфологических данных, достаточно протяженной. Однако этот рассматриваемый нами межфазный слой имеет сложную структуру. На основании полученных данных можно представить модель переходного слоя на границе раздела между компонентами смеси, в которой совмещены не только сегменты макромолекул, но и отдельные структурные элементы [30]. Эта модель исключает ряд имевшихся до сих пор противоречий. Например, если объяснять появление переходного слоя только взаимной диффузией или сегментальной растворимостью компонентов, то во многих случаях размеры переходного слоя (несколько тысяч Å) не согласуются с длиной сегмента. Далее, временна́я зависимость адгезионной прочности не согласуется с малым временем, необходимым для сегментальной растворимости. В начале контакта за короткое время образуется истинный переходный слой, в котором совмещены только сегменты, и его толщина не превышает толщины, равной длине сегмента, а конфигурация слоя соответствует форме контактирующих поверхностей в момент их соприкосновения. Можно считать, что эта конфигурация неравновесна и под влиянием появившихся в результате контакта напряжений искажается процессами, в которых перемещаются не только сегменты и макромолекулы, но и их агрегаты. Далее, по мере достижения равновесного состояния, определяемого локальными перемещениями объемов и участков, значительно превосходящих величину сегмента, диффузия замедляется, а переходной слой приобретает такую форму, в которой

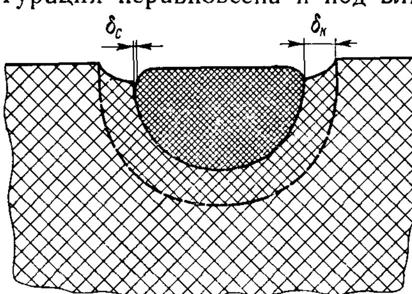


Рис. 7.13. Схема связи наполнителя с полимерной матрицей.

микрообъем одного полимера глубоко (на глубину δ_k) внедряется в матрицу другого. Общая схема строения слоя изображена на рис. 7.13 (здесь δ_c — толщина переходного слоя; обусловленного сегментальной диффузией).

Мы полагаем, что термодинамический и коллоидно-химический подходы к рассмотрению механизма формирования полимерных смесей и их переходных слоев, учитывающие межфазные явления в бинарных несовместимых смесях, открывают определенные возможности в регулировании свойств механических смесей.

В зависимости от количественного соотношения компонентов бинарные полимерные смеси можно условно разделить на композиции с малым содержанием одного из компонентов, выступающего в качестве легирующей добавки, и композиции среднего состава, в которых концентрации компонентов соизмеримы и образуемая ими система имеет выраженный гетерогенный характер. Аналитически область концентраций легирования можно было бы определить из условия отрицательного или нулевого значения изменения изобарно-изотермического потенциала системы при совмещении компонентов. Однако многие полимёры двухфазны (аморфная и кристаллическая фазы) и обладают естественной гетерогенностью, обусловленной наличием структурных элементов. Если один из компонентов способен кристаллизоваться, то образование бинарной однофазной системы не может иметь места в силу кристалличности. При наличии ограниченной растворимости его местонахождение в таком же кристаллизующемся компоненте в области малых добавок на уровне молекулярной дисперсии может быть в аморфной или, что менее вероятно, в кристаллической фазе основного компонента. Для этого случая характерна аналогичность фазового состава исходного полимера и образовавшейся системы. Однако даже при отсутствии ограниченной растворимости гетерогенность, обусловленная малыми добавками второго компонента, морфологически может быть не обнаружена до тех пор, пока его включения не будут отличаться в масштабном плане от структурных элементов, присущих основному компоненту. С этой точки зрения наименьший, фиксируемый при морфологическом анализе размер структурных элементов может быть использован в качестве лимитирующего критерия, ниже которого искать и выделять возникающую фазу второго компонента трудно. Вследствие этого при фазовой оценке бинарной полимерной смеси можно предположить два уровня распределения одного компонента в другом. Первый уровень — область малых добавок (микроуровень), в который гетерогенность композиции не фиксируется, а второй — область средних концентраций (макроуровень), в которой гетерогенность композиции очевидна.

На первом уровне модификации полимера полимером положительные эффекты связаны в основном с изменением свойств системы за счет влияния малых добавок на процессы структурообразования. При этом может меняться соотношение фаз, повышаться структурная однородность основного компонента [40]. С момента появления

дисперсной фазы, в которую выделяется добавляемый компонент, основные качественные изменения системы обусловлены взаимодействием компонентов на граничной поверхности. Появление новой поверхности вызывает реакцию системы, и, как правило, этому моменту соответствует возникновение экстремальных точек на кривых состав — свойство [6]. Дальнейшее изменение соотношения компонентов сопровождается изменением макросвойств за счет различия коллоидно-химических параметров системы, размера частиц дисперсной фазы и их числа, а также природы дисперсионной среды и ее морфологических характеристик, особенно в момент инверсии фаз. Известные результаты [41] свидетельствуют о том, что второй экстремальный участок кривых состав — свойство для бинарных полимерных систем связан с инверсией фаз. При этом возможно сосуществование двух взаимопроникающих непрерывных сред. Межфазные явления, ответственные за изменение свойств смесевых композиций, в значительной степени определяются существованием межфазного слоя компонентов [31]. По имеющимся оценкам толщина такого слоя может колебаться от десятков до нескольких тысяч ангстрем [42], а доля материала в нем — до 0,25% по отношению ко всему материалу [42]. Предложены различные механизмы образования межфазного слоя в смесях полимеров, как уже отмечалось выше (см. [31]), который может быть как граничным, так и переходным, образованным взаимопроникновением структурных элементов контактирующих полимеров. Наличие межфазного слоя (более правильно межкомпонентного), равно как и обоюдное влияние компонентов и условия их кристаллизации, может приводить к появлению граничного слоя, в котором изменено соотношение кристаллической и аморфной фаз компонента [43, 44].

Таким образом, наиболее важным для понимания особенностей структуры полимерных смесей являются вопросы изучения характера гетерогенности, наличия и протяженности межфазных (межкомпонентных) слоев, изменения фазового состава компонентов и их взаимного влияния на структурную организацию и однородность.

Детальное исследование этих процессов на примере смесей полистирол — полиметилметакрилат и полиэтилен — полиоксиметилен было проведено Лебедевым, Шиловым и Липатовым [45]. Было показано, что при совмещении взаимонерастворимых полимеров возникает микрогетерогенная система, основные свойства которой во многом определены областью контакта компонентов.

7.7. СТРУКТУРНАЯ ОЦЕНКА ТОЛЩИНЫ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ

Одно из следствий межфазных явлений в гетерогенных полимерных системах — возникновение граничного слоя вблизи межфазной поверхности. Основным признаком такого слоя является отличие его локальных свойств от таковых, характерных для объемного состояния вещества [4]. В зависимости от

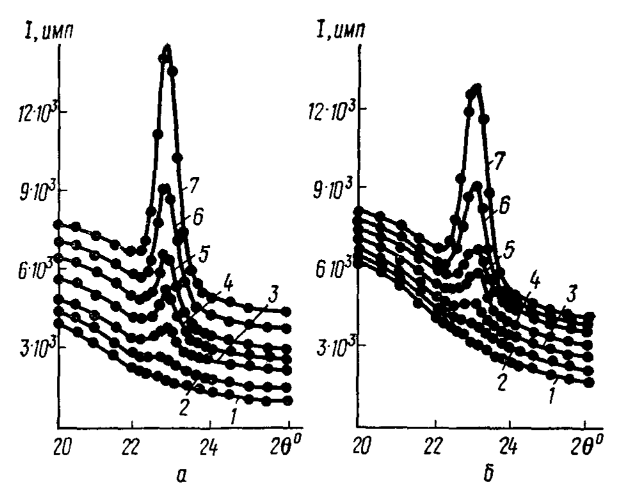


Рис. 7.14. Дифрактометрические кривые смесей ПЭВП — ПОМ и ПЭНП — ПОМ при съемке по меридиану (степень вытяжки 200—300%):

а — ПЭВП—ПОМ; *б* — ПЭНП—ПОМ. Кривые *1*—*7* соответствуют 0; 0,5; 1; 2; 3; 5 и 10% ПОМ

того, какое конкретное свойство используется в качестве расчетного критерия, размер слоя может фиксироваться различным для одной и той же системы [32]. Исходя из существующих предпосылок [4], в качестве критерия, определяющего толщину граничного слоя в смесях полимеров, мы использовали изменение соотношения кристаллической и аморфной фаз внутри компонентов смеси. Ввиду важности вопроса рассмотрим его несколько подробнее.

Интегральная интенсивность дифракционных максимумов пропорциональна содержанию кристаллической фазы данного компонента в смеси. Если совмещение компонентов не сопровождается полным или частичным растворением, то при наличии четко фиксируемой дисперсной фазы и размеров ее частиц можно связать изменение интенсивности этих максимумов с появлением граничного слоя, в котором компонент аморфен и кристаллическая фаза отсутствует.

Для оценки граничного слоя внутри частиц дисперсной фазы ПОМ была определена концентрационная зависимость интегральной интенсивности 100 ПОМ при его содержании в смеси от 0,5 до 10% (аналогичный расчет сделан для смеси ПЭНП — ПОМ). Методика этих экспериментов подробно описана в работе [46].

Поскольку рефлекс 100 ПОМ расположен между двумя довольно интенсивными отражениями ПЭВП и ПЭНП, то был использован искусственный прием его контрастирования — посредством вытяжки образцов на 200—300% при комнатной температуре. Из рис. 7.14 видно, что при данных концентрациях включения ПОМ изотропны даже после вытяжки при 100° С. Изотропность отражений ПОМ,

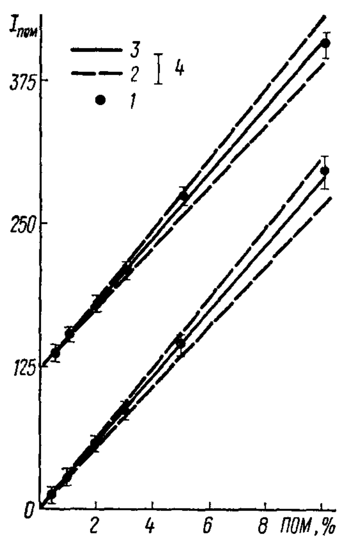


Рис. 7.15. Экспериментальные данные концентрационной зависимости интегральной интенсивности максимума (100) ПОМ:

1 — экспериментальные средние и *4* — их доверительные интервалы; *3* — кривые регрессии; *2* — доверительные коридоры

используемых в данном случае образцов, была установлена тщательными текстургониометрическими исследованиями.

На рис. 7.15 приведены дифрактометрические кривые для обеих исследуемых систем. Интегральная интенсивность отражения 100 ПОМ определялась на основании результатов машинного разделения максимумов и фона [46]. Для каждой концентрации исследуемых систем было проведено по три независимых эксперимента и посредством статистической обработки данных определены наиболее вероятные значения интенсивностей рефлекса, получены уравнения регрессии для их концентрационных зависимостей, доказан прямолинейный характер последних и получены соответствующие доверительные коридоры (рис. 7.16).

Для определения толщины граничного слоя ПОМ была использована следующая модель гетерогенной системы: в матрице ПЭВП или ПЭНП более или менее равномерно распределены включения ПОМ, имеющие сферическую форму и состоящие из материала, не отличающегося по своей структуре от чистого ПОМ. Эти включения

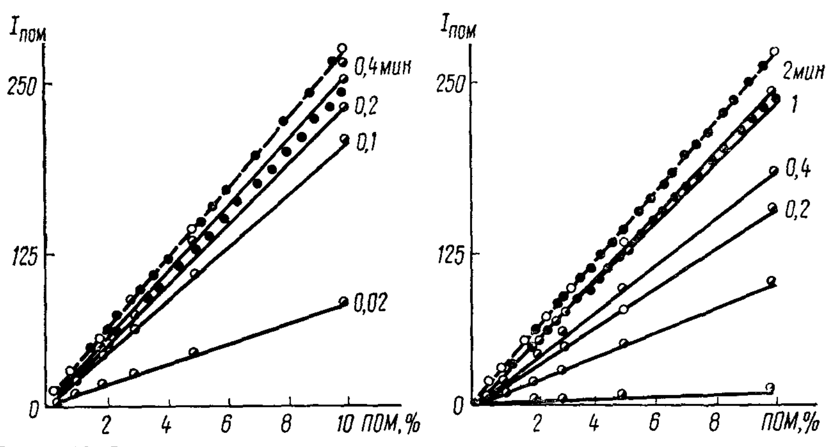


Рис. 7.16. Расчетные кривые для модели при толщине граничного слоя 50 (*а*) и 200 А (*б*)

Сплошные линии — расчет для различных диаметров включений штриховые — без учета граничного слоя; точки — доверительный коридор экспериментальных данных

окружены «шубой» граничного слоя, контактирующего с полиэтиленом.

Для каждой модели найдена зависимость количества ПОМ в объемной фазе от размеров включений и толщины граничного слоя. Если радиус включений ПОМ r, а толщина граничного слоя δ, то отношение количества полимера в объемной фазе к общему количеству ПОМ в данной частице можно найти из соотношения

$$K = \frac{r^3}{(r+\delta)^3}.$$

При отсутствии граничного слоя концентрационная зависимость интенсивности рефлексов ПОМ описывается прямой линией с углом наклона α, зависящим от условий эксперимента. Наличие граничного слоя изменяет тангенс угла наклона этой прямой до значения $K \operatorname{tg} \alpha$. Варьируя величины r и δ, можно получить набор прямых с различными углами наклона.

На рис. 7.16 штриховые линии соответствуют нулевой толщине граничного слоя ПОМ, а сплошные — толщине граничного слоя, равной 50 Å (рис. 7.16, *а*) и 200 Å (рис. 7.16, *б*), при изменении размеров включений от 0,02 до 2 мкм, что охватывает весь диапазон размеров включений от малых величин на уровне кристаллитов до частиц, наблюдаемых в электронном микроскопе при концентрациях ПОМ, равных 3% и более [40]. В цитируемой работе показано, что со снижением концентрации ПОМ размеры включений уменьшаются. В этом случае при одинаковых толщинах граничного слоя на кривых рис. 7.16 должен происходить переход с верхних кривых на нижние и точки, соответствующие различным концентрациям, будут располагаться на вогнутых кривых.

К штриховым линиям на рис. 7.16 стремятся все остальные при уменьшении толщины граничного слоя и увеличении размеров частиц. При содержании ПОМ 10% диаметры включений превышают 2 мкм [40]. Следовательно, экспериментальные данные (см. рис. 7.15) при этой концентрации должны укладываться в доверительный коридор, верхней границей которого можно считать штриховые линии рис. 7.16. В этом случае расчетные кривые, которые не выходят из доверительного коридора, обозначенного на рис. 7.16 черными кружочками, можно рассматривать как соответствующие реальности.

При толщине граничного слоя 50 Å экспериментальным данным удовлетворяют результаты расчетов, полученные для минимальных размеров включений, находящихся в пределах 0,2—0,4 мкм, а при толщине 200 Å соответствующий диаметр не может быть меньше 1 мкм. Это соответствует размерам включений, обнаруженных в электронном микроскопе при концентрации ПОМ 3%. Поскольку при меньших количествах ПОМ средние размеры частиц еще меньше, наиболее вероятная величина аморфизованного граничного слоя дисперсной фазы лежит в пределах 5—10 нм. Из этой величины по расчету (см. рис. 7.16) следует, что размеры частиц должны быть ограничены снизу и соответствовать величинам 0,2—0,4 мкм для

всех исследованных концентраций, что согласуется с морфологическими данными [47].

Полученные результаты свидетельствуют о сравнительно малой толщине слоя, локализованного в дисперсной фазе, в котором соотношение кристаллической и аморфных фаз отличается от объемного. Естественно, эта оценка слоя не может дать однозначного ответа на вопрос о действительной толщине граничного слоя, в котором имеется отличие свойств макромолекул по сравнению с таковыми их объемного состояния. Однако на основании этих данных можно заключить, что взаимодиффузия компонентов, которая неизбежно сопровождается некоторой аморфизацией компонентов в зоне контакта, для данной пары не имеет ощутимой величины. Этот выход находится в хорошем согласии с развиваемыми в настоящее время представлениями о формировании адгезионной связи между полимерами [48].

Резюмируя изложенное, можно отметить следующее. Характерной особенностью смесей полимеров различной химической природы является их гетерогенность, уровень которой зависит от количественного соотношения компонентов. Появлению дисперсной фазы предшествует некоторый, как правило, небольшой (до 2—3%) концентрационный интервал полимерной добавки, в котором ее присутствие, фиксируемое по изменению макросвойств, не удается обнаружить прямыми структурными методами В отличие от низкомолекулярных веществ для полимерных смесей состояние момента инверсии фаз наблюдается в большом диапазоне соотношений компонентов (0,3—0,7 по одному из компонентов). При этом каждый полимер образует дисперсионную среду, в которой имеется дисперсная фаза второго полимера. Для смесей, близких по химической природе полимеров, перечисленные особенности имеют отклонение в сторону увеличения первого концентрационного интервала Компоненты таких смесей могут участвовать в совместном структурообразовании без появления дисперсной среды во всей области составов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Липатов Ю. С.* Межфазные явления в смесях полимеров.— Высокомолекуляр. соединения. Сер А, 1978, **20**, № 1, с. 3—16.
2. *Lipatov Yu.* Interphase phenomena in polymer blends.— J. Polym Sci. : Polym. Symp., 1977, N 61, p. 369—388.
3. *Липатов Ю. С.* О механизме формирования переходного слоя в смесях полимеров.— В кн.: Смеси и сплавы полимеров Киев · Наук думка. 1978 с. 38—53.
4. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления.— Л. . Химия, 1967.— 388 с.
5. *Кулезнев В. Н., Воюцкий С. С.* О локальной диффузии и сегментальной растворимости полимеров.— Коллоид. журн., 1973, **35**, № 1, с. 40—43
6. *Кулезнев В. Н.* Особенности структуры и свойств смесей полимеров.— В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев : Наук думка. 1975. с 93—110.
7. *Липатов Ю. С., Лебедев Е. В., Безрук Л. И.* О влиянии малых полимерных добавок на свойства полимеров.— В кн.: Физико-химические свойства и структура полимеров. Киев : Наук. думка, 1977 с. 3—11.

8. *Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.* Взаимопроникающие полимерные сетки.— Киев : Наук. думка, 1979.— 160 с.
9. *Нестеров А. Е., Липатов Ю. С.* Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров.— Киев : Наук. думка, 1976.— 128 с.
10. *Липатов Ю. С., Храмова Т. С., Сергеева Л. М., Карабанова Л. В.* О некоторых свойствах переходной области во взаимопроникающих полимерных сетках.— Докл. АН СССР, 1976, **226**, № 6, с. 1360—1363.
11. *Lipatov Yu., Khramova T., Sergeeva L., Karabanova L.* Some properties of intermediate regions in inerpenetrating polymer networks.— J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed., 1977, **15**, N 2, p. 427—432.
12. *Липатов Ю. С., Виленский В. А.* О применимости концепции свободного объема к процессам стеклования в смесях несовместимых полимеров.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1975, **17**, № 9, с. 2069—2075.
13. *Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М., Файнерман А. Е.* Диффузия паров беизола во взаимопроникающие полимерные сетки.— Синтез и физикохимия полимеров, 1976, вып. 18, с. 63—69.
14. *Липатов Ю. С., Бабич В. Ф., Карабанова Л. В. и др.* Исследование вязкоупругих свойств взаимопроникающих полимерных сеток.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1976, № 1, с. 39—41.
15. *Helfand E., Tagami K.* Theory of the interface between immiscible polymers.— J. Polym. Sci. : Polym. Lett., 1971, **9**, N 7, p. 741—746.
16. *Helfand E.* Theory of inhomogeneous polymers: lattice model for polymer-polymer interfaces.— J. Chem. Phys., 1975, **63**, N 5, p. 2192—2198.
17. *Helfand E., Sapse A.* Theory of concentrated polymer solutionsolvent interface.— J. Polym. Sci. : Polym. Symp., 1976, N 54, p. 289—297.
18. *Helfand E.* Block copolymers, polymer-polymer interfaces and the theory of inhomogeneous polymers.— Accounts Chem. Res., 1975, **8**, p. 295—299.
19. *Helfand E.* Theory of inhomogeneous polymers. Lattice model for solution interfaces.— Macromolecules, 1976, **9**, N 6, p. 879—888.
20. *Helfand E., Wasserman Z.* Block copolymer theory. IV. Narrow interphase approximation.— Macromolecules, 1976, **9**, N 6, p. 879—888.
21. *Helfand E., Wasserman Z.* Statistical thermodynamics of microdomain structure in block-copolymer systems.— Polym. Eng. Sci., 1977, **17**, N 8.
22. *Weber T., Helfand E.* Theory of inhomogeneous polymers. Solutions for the interfaces of the lattice model.— Macromolecules, 1976, **9**, N 2, p. 311—316.
23. *Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д.* О возможности сегментальной растворимости в смесях термодинамически несовместимых полимеров.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1975, № 7, с. 630—633.
24. *Wu S.* Interfacial and surface tension of polymers.— J. Macromol. Sci. C, 1974, **10**, N 1, p. 1—73.
25. *Miller C., Seriven L.* Stability of interfaces with ion or dipole layers.— J. Colloid and Interface Sci., 1974, **46**, N 3, p. 477—490.
26. *Измайлова В. Н., Ребиндер П. А.* Структурообразование в белковых системах.— М. : Наука, 1974.— 268 с.
27. *Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Анохин О. В.* О роли межфазных явлений в формировании смесей полимеров.— Докл. АН СССР, 1976, **231**, № 2, с. 381—384.
28. *Файнерман А. Е.* Новое в определении поверхностного натяжения полимеров.— В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев : Наук. думка, 1975, с. 17—32.
29. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Файнерман А. Е.* Исследование особенностей поверхностных слоев полимерных смесей.— Докл. АН УССР, Б, 1974, № 7, с. 624—627.
30. *Липатов Ю. С., Безрук Л. И., Лебедев Е. В.* О структуре переходного слоя в смесях полимеров.— Коллоид. журн., 1975, **37**, № 3, с. 481—486.
31. *Липатов Ю. С.* Физическая химия наполненных полимеров.— М. : Химия, 1977.— 304 с.
32. *Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.* Адсорбция полимеров.— Киев : Наук. думка, 1972.— 192 с.
33. *Малинский Ю. М.* О влиянии твердой поверхности на процессы релаксации

и структурообразования в пристенных слоях полимеров.— Успехи химии 1970, **39**, № 11, с. 1511—1536.
34. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д.* О связи термодинамических свойств в расплаве смеси полиэтилеиа с полиоксиметиленом с ее структурой в твердом состоянии.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1978, р. **30**.
35. *Липатов Ю. С., Шумский В. Ф., Лебедев Е. В., Нестеров А. Е.* Вязкость и термодинамика смесей расплавов полимеров.— Докл. АН СССР, 1979, **244**, № 1, с. 148—151.
36. *Шумский В. Ф., Дорожкин А. С., Липатов В. С. и др.* Реологические свойства смесей кристаллизующихся полимеров.— Коллоид. журн., 1976, **38**, № 5, с. 949—954.
37. *Шумский В. Ф., Липатов Ю. С.* Свойства смесей кристаллизующихся полимеров в вязкотекучем состоянии.— В кн.: Смеси и сплавы полимеров. Киев : Наук. думка, 1978, с. 79—86.
38. *Шумский В. Ф., Лебедев Е. В., Липатов Ю. С.* Вязкоупругие свойства смесей кристаллизующихся полимеров.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1979, **21**, № 5, с. 992—1000.
39. *Тагер А. А., Древаль В. Е.* Ньютоиовская вязкость концентрироваиных растворов полимеров.— Успехи химии, 1967, **36**, № 5, с. 888—910.
40. *Лебедев Е. В., Липатов Ю. С., Привалко В. П.* Морфологическая оценка взаимодействия полиэтилена с полиоксиметиленом в смеси, полученной экструзией.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1975, **17**, № 1, с. 148—153.
41. *Липатов Ю. С., Росовицкий В. Ф., Бабич В. Ф.* О влиянии небольших концентраций полимерных добавок на вязкоупругие свойства композиционных материалов.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1976, № 8, с. 713—716.
42. *Воюцкий С. С.* Диффузионные явления на границе контакта двух полимеров.— В кн.: Гетерогенные полимерные материалы. Киев : Наук. думка, 1973, с. 3—9.
43. *Schonhorn H., Drosek J.* Surface structure of polymers glacing angle electron diffraction of polyethylene.— Science, 1968, **162**, N 3861, p 1483—1484.
44. *Малинский Ю. М., Арешидзе М. Г., Бакеев Н. Ф.* О влиянии поверхностной энергии и фазового состояния подложки на скорость линейного роста сферолитов в граничных слоях полимеров.— Докл. АН СССР. 1973, **208**, № 5, с. 1143—1145.
45. *Лебедев Е. В., Шилов В. В., Липатов Ю. С.* Структурно-морфологические особенности бинарных полимерных систем.— В кн.: Смеси и сплавы полимеров. Киев : Наук. думка, 1978, с. 53—79.
46. *Шилов В. В., Безрук Л. И., Комото Г. и др.* Изучение микрогетерогенности сплавов полиэтилена и полиоксиметилена реитгеиовским методом.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1976, **18**, № 12, с. 2793—2799.
47. *Лебедев Е. В.* Морфологическое исследование смесей полимеров в аспекте их взаимодействия с плазмой газового разряда : Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1974.— 22 с.
48. *Липатов Ю. С.* Основы адсорбции и адгезии полимеров.— В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев : Наук. думка, 1975, с. 4—13.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

РОЛЬ МЕЖФАЗНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ВОЗНИКНОВЕНИИ ГЕТЕРОГЕННОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Все явления, рассмотренные в предыдущих главах, показывают, что в свойствах многокомпонентных систем на основе полимеров (наполненные минеральными и полимерными наполнителями системы, блок-сополимеры, смеси и сплавы полимеров и другие композиционные материалы) важную роль играют межфазные взаимодействия. Эти взаимодействия являются причиной возникновения в системах гетерогенности на различных уровнях. Макроскопическая гетерогенность таких систем обусловлена введением в полимерную систему второго компонента — твердого тела неорганической или органической природы (второй полимерной фазы), обладающего отличными от полимерной матрицы физико-химическими характеристиками. В результате этого на границе раздела двух фаз, отличающихся по своей природе, возникают различные виды микрогетерогенности, обусловленной различиями структуры и свойств на молекулярном и надмолекулярном уровнях или химическими различиями, обусловленными влиянием границы раздела на реакции синтеза полимеров в присутствии твердых тел.

В рассматриваемых системах межфазные явления могут носить как физический (адсорбционный) характер, так и химический. При этом межфазную границу можно рассматривать как непроницаемую по отношению к одному компоненту (например, поверхность минерального наполнителя в наполненной системе) или как частично проницаемую (граница раздела между несовместимыми полимерами). В первом случае на межфазной границе образуется адсорбционный слой, в котором часть сегментов макромолекул непосредственно взаимодействует с поверхностью, и граничный, или поверхностный, слой, включающий адсорбционный, свойства которого в результате влияния поля поверхностных сил отличаются от свойств в объеме (гл. 3). Этот граничный, или поверхностный, слой характеризуется эффективной толщиной, за пределами которой отклонение локаль-

ных свойств от их объемных значений становится несущественным. Во втором случае — смесей и сплавов полимеров, наполненных полимерными наполнителями, — на границе раздела фаз в результате адсорбционного взаимодействия и локальной диффузии (гл. 7) возникает переходный слой.

Рассмотрим теперь роль межфазных явлений на непроницаемой границе раздела в возникновении микрогетерогенностей многокомпонентной системы.

Прежде всего эффективная толщина поверхностного, или граничного, слоя в полимерах зависит от того, какое свойство полимера принимается во внимание и определяется ли оно свойствами сегментов или макромолекул как самостоятельных кинетических единиц [1]. Поэтому толщина поверхностного слоя, оцененная различными методами по отношению к разным свойствам, может быть неодинаковой [2], и первый уровень микрогетерогенности возникает именно в этом случае, когда по отношению к одной характеристике свойства слоя отличаются от свойств в объеме, а по отношению к другой — не отличаются. Так, например, возможны различные изменения молекулярной подвижности сегментов цепей при сохранении постоянной плотности упаковки молекул [3].

Исследование адсорбционного взаимодействия на непроницаемой границе, проведенное с применением ИК-спектроскопии, ЯМР, ЭПР, механической спектроскопии, термодинамических и прочих методов, показывает (гл. 3), что оно приводит к заметным изменениям молекулярной подвижности в адсорбционных и граничных слоях. При этом существует зависимость молекулярной подвижности в адсорбционном слое от удаления его от твердой поверхности. Изменения молекулярной подвижности в адсорбционном слое могут при этом иметь немонотонный характер. Это было показано на модельных адсорбционных слоях, полученных при адсорбции полимера на твердой поверхности из растворов различной концентрации. Для такого случая в соответствии с существующими теориями (гл. 1—2) можно принять, что при малом заполнении поверхности или малой толщине слоя происходит адсорбция цепей в виде петель, причем бóльшая часть сегментов остается не связанной с поверхностью. Взаимодействие между петлями по мере увеличения толщины адсорбционного слоя приводит к общему усилению межмолекулярного взаимодействия в слое и, таким образом, к понижению молекулярной подвижности. В случае более концентрированных растворов в соответствии с представлениями, развитыми в гл. 2, происходит переход на поверхность не изолированных цепей, а молекулярных агрегатов, взаимодействующих с поверхностью относительно меньшим числом сегментов, чем в случае адсорбции из разбавленных растворов, что вновь приводит к увеличению молекулярной подвижности. Эти модельные опыты позволяют считать, что по мере увеличения толщины адсорбционного и поверхностного слоев уровень межмолекулярных взаимодействий, определяемый конформациями цепей, неодинаков на разном удалении от поверхности.

Аналогичные результаты, показывающие зависимость температуры стеклования полимера в адсорбционном слое от толщины слоя при адсорбции ряда полимеров (полистирол, поликарбонат), были получены методом газовой хроматографии из температурных зависимостей удерживаемого объема (гл. 3). При этом характер полученных зависимостей также указывает на существование значительной микрогетерогенности самого слоя.

Таким образом, адсорбционные слои характеризуются немонотонным изменением свойств по мере увеличения их толщины. Ограничение молекулярной подвижности в адсорбционных и поверхностных слоях влечет за собой изменение всего комплекса физико-химических и механических свойств.

Затруднения в протекании релаксационных процессов ухудшают условия упаковки молекул, которая может также немонотонно изменяться. Эти немонотонные изменения плотности упаковки могут быть прослежены экспериментально и определяются как природой твердой поверхности, так и плотностью энергии когезии полимера и гибкостью его молекулярной цепи. Для гибкого полимера со слабым взаимодействием с поверхностью на обеих поверхностях наблюдается монотонный спад плотности, тогда как для жесткого и с большей энергией когезии характер изменения плотности имеет сложный вид и область повышенной плотности (по сравнению с плотностью в объеме) сменяется пониженной с последующим переходом к плотности в объеме

При слабовзаимодействующей поверхности (тефлон) после уплотнения в граничном слое наступает постепенный спад плотности, и только в случае сильного взаимодействия с подложкой проявляются эффекты разрыхления упаковки. При этом толщина слоя, где еще наблюдается перестройка структуры под влиянием поверхности твердого тела, оказывается наибольшей для полимера с большей энергией когезии и большей жидкостью и наименьшей — для гибкого.

Приведенные данные показывают, таким образом, немонотонное изменение свойств поверхностных слоев по мере удаления от поверхности. Это немонотонное изменение свойств в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности твердого тела, означает возникновение микрогетерогенности системы на молекулярном уровне. Характер этой микрогетерогенности и расстояние от поверхности, на котором она проявляется, существенно зависят от энергии когезии полимера

Для полимеров с низкой энергией когезии переход в граничные слои оказывает незначительное влияние на их свойства. При сильном межмолекулярном взаимодействии наличие даже небольшого числа молекул в поверхностном слое ведет к существенным изменениям свойств всей системы — молекулярной подвижности, температур стеклования, плотности и др Величина энергии когезии, таким образом, определяет дальнодействующее влияние поверхности на молекулярную подвижность. Там, где она велика, влияние

поверхности благодаря сильным межмолекулярным взаимодействиям передается к более удаленным слоям.

Следовательно, адсорбционное взаимодействие на границе раздела фаз и передача влияния поверхности от макромолекул, непосредственно связанных с поверхностью, к более удаленным слоям через межмолекулярные взаимодействия приводят к микрогетерогенности на молекулярном уровне. При этом микрогетерогенность распространяется на значительное удаление от поверхности [4].

В ряде работ, в которых исследовали кристаллические полимеры [5—7], было показано, что для них вследствие тех же молекулярных эффектов адсорбции изменяются условия кристаллизации в граничных слоях, причем в зависимости от природы и величины твердой поверхности кристалличность в поверхностном слое может уменьшаться. Таким образом, в граничном слое может происходить изменение соотношения аморфной и кристаллической фаз, т. е. изменяется структурная микрогетерогенность по сравнению с микрогетерогенностью кристаллического полимера в объеме. Наличие границы раздела и межфазные явления на этой границе определяют возникновение менее равновесных состояний вследствие ограничений молекулярной подвижности и в большинстве случаев образование более дефектных по своей структуре слоев. Оба типа микрогетерогенности на молекулярном и структурном уровнях распространяются на различные удаления от поверхности. Существенно отметить, что все эти изменения позволяют оценить эффективную толщину поверхностного слоя, значения которой, как уже отмечено выше, будут различными по отношению к разным свойствам.

Выше были рассмотрены случаи возникновения микрогетерогенности в системах, в которых в готовый полимер тем или иным технологическим приемом вводилась твердая фаза другой химической природы. Однако многокомпонентные полимерные материалы могут быть получены и отверждением реакционной системы в присутствии поверхности твердого тела. Эти случаи представляют весьма важное практическое значение. Здесь к тем общим эффектам влияния поверхности, которые были рассмотрены, добавляются новые. Наличие высокоразвитой поверхности твердого тела приводит к изменению условий протекания реакции формирования самого полимера в граничном слое [8], что имеет особо важное значение для сетчатых полимеров, получаемых из олигомеров.

Адсорбция олигомерных и растущих полимерных молекул приводит к изменению условий роста цепи и ее обрыва. Как было показано [8], это приводит к возникновению сетчатой структуры большей дефектности и меньшей густоты химической сетки. Было показано также, что при протекании сложных химических процессов, например реакций образования полиуретанов, возможно изменение соотношения скоростей первичных и вторичных реакций под влиянием поверхности [9]. Вследствие адсорбционного взаимодействия с поверхностью часть активных функциональных групп может блокироваться и не принимать участия в реакции. Все это изменяет

химическое строение полимерной сетки вблизи границы раздела фаз [10]. Необходимо учесть также, что в сложных отверждающихся системах возможна селективная адсорбция компонентов на границе раздела фаз, приводящая к различному распределению компонентов отверждающейся системы [11]. Поверхностный слой может быть обогащен или обеднен одним из компонентов, например отвердителем. В результате этого изменяются как кинетические, так и стехиометрические условия реакции. В зависимости от свойств конкретной системы на границе раздела может возникнуть либо более жесткая, либо более эластичная сетка. Таким образом, наряду с макрогетерогенностью, задаваемой введением в систему твердой фазы, и микрогетерогенностью на молекулярном и структурном уровнях возникает дополнительная химическая микрогетерогенность, обусловленная влиянием границы раздела на протекание реакций. Эта химическая гетерогенность приводит к дополнительной структурной неоднородности полимера на различных удалениях от поверхности.

Следующий уровень гетерогенности определяется неоднородностью в распределении и характере надмолекулярных структур вблизи границы раздела. Это — надмолекулярная микрогетерогенность. При рассмотрении свойств наполненных многокомпонентных систем необходимо учитывать взаимодействие с поверхностью не только отдельных макромолекул, но и надмолекулярных структур [10], а также влияние поверхности на условия их формирования. Процесс формирования этих структур на различном удалении от поверхности протекает неодинаково и отличается от процесса в объеме. При этом он определяется величинами поверхностной энергии твердого тела и плотностью энергии когезии полимера [12]. Так, было установлено [10], что в сетчатых аморфных полиуретанах процесс надмолекулярного структурообразования зависит от природы поверхности и ее влияние сказывается на характере надмолекулярных структур при удалениях от поверхности до 200 мкм. Происходит изменение размеров глобулярных образований, характера их агрегации и упаковки. Для кристаллических твердых тел было обнаружено различие в структурообразовании на поверхностях различных кристаллографических плоскостей [14]. Влияние поверхности особенно сильно сказывается, естественно, на характере надмолекулярных структур в кристаллических полимерах. Было показано [15, 16], что поверхность может как полностью подавлять образование кристаллических структур, так и ускорять его или влиять на тип сферолитов и распределение по размерам. Следовательно, вследствие влияния границы раздела с твердым телом изменяются условия надмолекулярного структурообразования в граничном слое, т. е. появляется структурная микрогетерогенность самого полимера.

В настоящее время детально еще не установлено влияние рассмотренных типов микрогетерогенности на механические и другие свойства многокомпонентных полимерных материалов. Однако проведенный анализ позволяет допустить ряд предположений. Можно

считать, например, что уменьшение плотности сшивки в граничном слое повышает его эластичность и способствует понижению внутренних напряжений и перенапряжений при деформации материалов, создавая промежуточный эластичный слой между поверхностью и полимерной матрицей. Однако ряд свойств может быть ухудшен в результате появления гетерогенности. При этом следует иметь в виду, что, согласно весьма обоснованной точке зрения Кулезнева [17], обеспечение оптимальных свойств системы может быть достигнуто при некотором оптимальном уровне структурной неоднородности материала.

Перейдем теперь к рассмотрению возникновения микрогетерогенности в смесях и сплавах полимеров. В этих системах межфазное взаимодействие определяется прежде всего термодинамической совместимостью компонентов. Сама полимерная природа двух составляющих фаз предполагает, что на границе раздела возможны процессы диффузии сегментов цепей одного из компонентов в другой или взаимодиффузии. Эта диффузия определяется термодинамическими условиями и является одной из причин образования переходного слоя вблизи поверхности раздела компонентов. Известно (гл. 6), что в большинстве случаев полимеры термодинамически несовместимы, т. е. в композициях происходят процессы микрорасслоения с образованием микрофаз каждого компонента. Такая структурная гетерогенность системы определяется самой природой смеси несовместимых полимеров (редкие случаи совместимых полимеров мы здесь не рассматриваем). Смеси полимеров могут быть системами, для которых характерна двухфазная структура, причем обе фазы непрерывны, т. е. нельзя установить, какой полимер является дисперсионной средой или матрицей и какой — дисперсной фазой. Возможен, однако, другой тип смесей, в которых один полимер в виде дисперсной фазы служит наполнителем для другого полимера-матрицы и в которых осуществляется определенный характер распределения компонентов.

Однако в обоих случаях межфазные явления приводят к появлению микрогетерогенности тех типов, которые были уже нами рассмотрены для случая композиций с минеральными добавками. Отличия в поведении таких систем заключаются в этом, что в них возможно взаимное влияние компонентов на структуру поверхностного слоя второго компонента.

Полученные для ряда систем полимер — полимер данные [18], касающиеся изменения молекулярной подвижности в граничных слоях, показывают, что более жесткий полимер выступает в роли твердой поверхности, на которой происходит ограничение молекулярной подвижности более гибкого компонента. В этом случае для более гибкого компонента типично возникновение всех тех типов микрогетерогенности, которые были рассмотрены ранее. В случае проведения реакции отверждения связующих в присутствии поверхности твердого полимерного наполнителя возможны также химические реакции между обоими компонентами в результате либо

реакций передачи цепи, либо взаимодействия функциональных групп компонентов. Эти химические реакции, ведущие к образованию в граничном слое привитых полимеров, обусловливают появление дополнительного типа химической микрогетерогенности, а следовательно, и гетерогенности на структурном уровне в области переходного слоя.

В отличие от систем, где граница раздела является непроницаемой по отношению к полимерному компоненту, в системах полимер — полимер более гибкие цепи оказывают в свою очередь влияние на структуру прилегающего слоя более жестких макромолекул, увеличивая молекулярную подвижность в этом слое [19]. Таким образом, имеет место взаимное влияние компонентов на свойства граничных слоев. Это особенно важно в тех случаях, когда в присутствии полимера-наполнителя происходит формирование полимера-матрицы. На первых стадиях процесс аналогичен тому, который мы уже рассматривали для отверждения в присутствии минеральных наполнителей. Однако при этом и компоненты отверждающейся системы, и формирующийся полимер оказывают влияние на свойства поверхностного слоя полимера-наполнителя. Нами в работе [18] было обнаружено также явление инверсии взаимного влияния компонентов, заключающееся в том, что полимер-наполнитель на начальных стадиях реакции уменьшает молекулярную подвижность формирующегося полимера-матрицы, а после окончания процесса происходит уменьшение молекулярной подвижности полимера-наполнителя под влиянием более жесткой отвержденной матрицы. При таком сложном протекании процесса на разных стадиях реакции возникает целый набор переходных структур, ведущий к появлению микрогетерогенности на различных уровнях: молекулярном, химическом и надмолекулярном.

Причиной образования дополнительной микрогетерогенности системы и переходного слоя может быть также обычная адсорбция одного из компонентов на поверхности другого, или локальная диффузия, или сегментальная растворимость на границе раздела. Последняя приводит также к микрогетерогенности самого переходного слоя, так как концентрация каждого компонента в слое будет постепенно меняться, а в случае односторонней диффузии образуется переходный слой с повышенной плотностью упаковки цепей (гл. 3, 7).

Следует отметить также, что одной из причин появления микрогетерогенности в полимер-полимерных системах с ограниченной совместимостью может быть различие в поверхностной активности составляющих компонентов или в их поверхностном натяжении.

Так, при изучении зависимости поверхностного натяжения смеси двух полимеров от ее состава было установлено, что оно резко изменяется в области малых добавок одного из компонентов и незначительно — в области средних составов [20]. Таким образом, происходит обогащение поверхностного слоя смеси поверхностно-активным компонентом. Анализ этих данных и данных по избыточной свободной энергии смешения смесей разных составов показывает,

что необходимо учитывать еще одну особенность межфазных явлений в полимерных смесях: вследствие различий в поверхностной активности происходит немонотонное изменение свойств системы с составом. Однако, так как в таких системах обычно осуществляется микрорасслоение на две фазы, это означает немонотонность изменения и самой структуры переходного слоя, т. е. прямое влияние межфазных явлений на микрогетерогенность.

При рассмотрении структуры переходного слоя следует иметь в виду, что представления о локальной диффузии не могут объяснить больших толщин переходных слоев, которые наблюдаются экспериментально. Реальная гетерогенность переходного слоя распространяется на значительно бо́льшие объемы, чем можно было бы считать, если принять, что определяемая сегментальной взаимодиффузией толщина слоя не может быть больше величины, определяемой размером сегмента.

Результаты электронно-микроскопических исследований развития гетерогенностей формирования переходного слоя для [21] показывают, что морфология смесей, не подвергавшихся термообработке, характерна тем, что компоненты разделены четко различимой границей. После термообработки граница между компонентами теряет свои очертания и на отдельных участках можно видеть глубоко проникнувшие в матрицу одного полимера структурные элементы второго. Дальнейшая термообработка приводит к тому, что граница раздела, не теряя четкости на отдельных участках, приобретает после выдержки характер ломаной линии. Экспериментальные факты дают основание предполагать, что при повышенных температурах, когда облегчены пластические деформации, в области контакта одного полимера с другим вследствие структурной неоднородности системы и в результате наличия напряжений в зоне контакта могут происходить перемещения отдельных структурных элементов и их агрегатов. Таким образом, в зоне контакта имеются места, где возможно локальное искажение фазовых границ ввиду их структурной гетерогенности, и возможен перенос надмолекулярных структур одного полимера в межструктурные области другого. В результате этого в переходном слое микрообъемы одного полимера глубоко внедряются в матрицу другого при сохранении постоянной толщины межфазного слоя.

Такие представления о структуре переходного слоя объясняют также показанный в работе [22] факт отклонения поведения свойств смесей от предсказываемого в рамках теории свободного объема. В соответствии с развитыми нами представлениями [23], для смесей полимеров или блок-сополимеров, в которых осуществляется сегрегация блоков различной природы и микрорасслоение на две фазы, правило Симха — Бойера, связывающее температуру стеклования с разностью коэффициентов расширения выше и ниже этой температуры, имеет вид

$$\frac{\Delta\alpha_1 T_{g_1}}{w_1} = \frac{\Delta\alpha_2 T_{g_2}}{w_2} = \text{const},$$

где T_{g_1} и T_{g_2} — температуры стеклования компонентов; $\Delta\alpha$ — разности коэффициентов термического расширения ниже и выше точек перехода и w_1 и w_2 — объемные доли компонентов. По смыслу уравнения Симхи — Бойера константа уравнения равна доле свободного объема при температуре стеклования. Уравнение Симхи — Бойера в обычном виде хорошо применимо к наполненным минеральными наполнителями полимерам [24].

Что касается смесей несовместимых полимеров, то на ряде примеров было показано, что, несмотря на их несовместимость, т. е. сохранение положения обоих температурных переходов компонентов, модифицированные уравнения Симхи — Бойера не описывают поведения систем, что указывает на отсутствие полного разделения системы на две фазы и наличие определенного взаимодействия между компонентами. Данные, полученные определением коэффициентов расширения и изотермического сжатия вблизи температур переходов каждого компонента, показывают, что в межфазной области может иметь место разрыхление упаковки, в то время как плотность упаковки компонента в отдельности в результате термообработки может увеличиваться. В результате несовместимости при термообработке усиливается процесс микрорасслоения, ведущий к уплотнению каждого компонента, разрыхлению межфазной области и к появлению избыточного свободного объема. Таким образом, происходит изменение распределения свободного объема в системе, которое соответствует как теоретическим представлениям о существовании такого распределения [24], так и экспериментальным данным. Представления о дополнительной гетерогенности системы, обусловленной неоднородным распределением свободного объема, согласуются со структурными данными и моделью переходного слоя, как образованного в результате дислокаций структурных элементов обоих компонентов в переходной области.

Особый случай многокомпонентных систем — взаимопроникающие сетки [25]. Эти системы также являются микрогетерогенными вследствие условий их получения. Здесь мы хотим обратить внимание на такой тип гетерогенности во взаимопроникающих сетках, который до сих пор еще не рассматривался. Неаддитивность свойств таких систем, как было показано на ряде примеров, объясняется тем, что сетка-матрица оказывает на вторую сетку в ходе ее формирования действие, аналогичное действию твердого полимерного наполнителя. Поверхность фрагментов сетки-матрицы влияет как на молекулярную подвижность растущих цепей, так и на характер их упаковки в уже сформированной второй сетке. В результате этого дефектность второй сетки будет отличаться от чистой сетки и меняться на разных расстояниях от поверхности структурных элементов сетки-матрицы, в объеме которой идет формирование второй сетки. В этом отношении ко взаимопроникающим сеткам могут быть применены все те соображения, которые были изложены при рассмотрении влияния межфазных явлений на возникновение микро- и макрогетерогенности. Это подтверждено данными [25] о влиянии на свойст-

ва взаимопроникающих сеток наполнителя (аэросила), введенного в сетку. Наполнитель во взаимопроникающей сетке приводит к таким же изменениям молекулярной подвижности цепей сетки-матрицы, как и введение жестких блоков сополимера стирола с дивинилбензолом.

Рассмотрение взаимопроникающих сеток как наполненных микрогетерогенных систем и учет межфазных явлений дают возможность лучше объяснить механизм формирования свойств таких систем по сравнению с представлениями, развитыми для обычных смесей полимеров. Электронномикроскопическое исследование взаимопроникающих сеток показало, что образование второй сетки приводит к укрупнению структурных элементов сетки-матрицы (глобул), и расстояние между ними увеличивается в результате набухания и заполнения межструктурных областей второй сеткой. Таким образом, введение второй сетки оказывает заметное влияние на морфологию сетки-матрицы, приводя к усилению структурной микрогетерогенности системы. Введение наполнителей в двойную сетку может изменять характер гетерогенности, подавляя структурообразование и уменьшая общую структурную гетерогенность полимерной фазы.

В заключение остановимся кратко на одном аспекте возникновения структурной микрогетерогенности в блок-сополимерах, на которую раньше не обращали внимания. Структура блок-сополимера обычно описывается как двухфазная [26], в которой блоки различной химической природы образуют домены. Проведенные нами в работе [27] исследования температурных переходов в блок-сополиуретанах позволили прийти к заключению, что в блок-сополимерных системах также существуют переходные области, содержащие различные блоки. Относительное содержание этих промежуточных областей по ходу сегрегации различных блоков может уменьшаться. Однако определено, что существует взаимное влияние блоков, которое проявляется в усреднении кинетической гибкости молекул блок-сополимеров. Для рассматриваемых систем возможно образование водородных связей не только между уретановыми группами жестких блоков, но и между уретановыми группами и эфирным кислородом гибких блоков. Это затрудняет сегрегацию блоков и приводит к образованию переходных областей. Такие области могут быть образованы смежными фрагментами различных блоков, каждый из которых влияет на поведение другого. Агрегаты жестких блоков могут также быть рассмотрены как частицы полимерного наполнителя, который влияет на молекулярную подвижность и структуру гибких блоков цепи, в то время как гибкие блоки могут оказывать пластифицирующее действие на жесткие.

Особый интерес представляет введение в блок-сополимерные системы наполнителей, которые могут концентрироваться в разных областях и оказывать различное воздействие на их структуру. Введение наполнителя может уменьшить взаимодействие как между гибкими, так и между жесткими блоками и таким образом способст-

вовать сегрегации блоков в домены. Поверхность наполнителя, селективно взаимодействуя с блоками разной химической природы, приводит к появлению новых типов микро- и макрогетерогенности в таких системах. Таким образом, в блок-сополимерах кроме доменов, образованных гибкими и жесткими блоками, существуют промежуточные области, размер и характер которых зависят от взаимодействия смежных фрагментов цепей и влияния наполнителя как агента, промотирующего увеличение общей гетерогенности системы.

Проведенный нами выше анализ причин возникновения микрогетерогенности в многокомпонентных полимерных системах позволяет дать следующую их классификацию.

1. Молекулярная микрогетерогенность, проявляющаяся в изменении в межфазном слое таких физических характеристик, которые определяются макромолекулярным строением полимерных цепей (термодинамические свойства, молекулярная подвижность, плотность упаковки, свободный объем, уровень межмолекулярных взаимодействий и др.).

2. Структурная микрогетерогенность, определяемая изменениями во взаимном расположении макромолекул друг относительно друга в поверхностных и переходных слоях на разном удалении от фазовой границы и характеризующая ближний порядок в аморфных полимерах и степень кристалличности в кристаллических полимерах.

3. Микрогетерогенность на надмолекулярном уровне, определяемая различиями в типах и характере формирования и упаковки надмолекулярных структур в поверхностных слоях и в объеме.

4. Химическая микрогетерогенность, обусловленная влиянием границы раздела на реакцию формирования полимерных молекул. Этот тип микрогетерогенности может быть также дополнительной причиной указанных выше трех типов микрогетерогенности.

Эти четыре типа микрогетерогенности характерны для полимерных систем, наполненных минеральными наполнителями, для полимерных смесей — двухфазных систем с непрерывным распределением обоих компонентов и систем с полимерными наполнителями (дискретное распределение частиц полимера-наполнителя в полимере-матрице). Однако если в первом случае указанные типы микрогетерогенности возникают вследствие межфазных явлений только в полимере-матрице, то во втором случае они типичны и для полимера-наполнителя и переходного слоя между двумя полимерными компонентами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.* Адсорбция полимеров.— Киев : Наук. думка, 1972.— 196 с.
2. *Малинский Ю. М.* О влиянии твердой поверхности на процессы релаксации и структурообразования в пристенных слоях полимеров.— Успехи химии, 1970, 39, № 8, с. 1511—1535.

3. *Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Сергеева Л. М.* Влияние температурной обработки на молекулярную подвижность в поверхностных слоях и плотность упаковки в наполненных полимерах.— Докл. АН УССР, Сер. Б, 1974, № 6 с. 551—554.
4. *Lipatov Yu., Kuksin A., Sergeeva L.* An investigation of the relation between the adhesion of polyurethanes to solid surfaces and network structure.— J. Adhesion, 1974, **6**, N 3, p. 259—274.
5. *Малинский Ю. М., Арешидзе М. Г., Бакеев Н. Ф.* О влиянии поверхностной энергии и фазового состояния подложки на скорость линейного роста сферолитов в граничных слоях полимеров.— Докл АН СССР, 1973, **208**, № 5 с. 1142—1146.
6. *Малинский Ю. М., Эпельбаум И. В., Титова Н. М., Кагин В. А.* Особенности структурообразования в тонких полимерных пленках.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1968, **10**, № 4, с. 786—798.
7. *Малинский Ю. М.* Релаксация и структурообразование в тонких полимерных прослойках.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1968, № 12, с. 2662—2668.
8. *Липатов Ю. С.* Влияние границы раздела на реакцию синтеза и структуру трехмерных полимеров.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1968, **10**, № 12, с. 2737—2742.
9. *Нуфури А. Д., Липатова Т. Э., Веселовский Р. А.* Особенности кинетики реакции образования полиуретанов в присутствии хлористого магния.— В кн.: Физическая химия полимерных композиций. Киев : Наук. думка, 1974 с. 25—28.
10. *Липатов Ю. С.* Физико-химические процессы на границе раздела в полимерных композициях.— В кн.: Физическая химия полимерных композиций. Киев : Наук. думка, 1974, с. 3—17.
11. *Тростянская Е. Б.* Отверждение олигомеров на поверхности минеральных наполнителей.— В кн.: Наполнители полимерных материалов, М. : Моск дом. науч.-техн. пропаганды, 1969, с. 3—8.
12. *Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Сергеева Л. М.* Изучение адсорбционных слоев олигомеров на стекле методом диэлектрической релаксации.— Докл. АН СССР, 1972, **205**, № 4, с. 888—890.
13. *Куксин А. Н., Безрук Л. Н., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.* Влияние твердой поверхности на надмолекулярную структуру сшитых полиуретанов.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1970, **12**, № 10, с. 2332—2337.
14. *Безрук Л. И., Тищенко В. Т., Липатов Ю. С.* Структурно-морфологические изменения фенол-формальдегидных смол в присутствии минеральных наполнителей с различной поверхностной энергией.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1972, **14**, № 12, с. 911—914.
15. *Малинский Ю. М., Титова Н. М.* О теплотах плавления и плотностях полимеров в граничных слоях.— Высокомолекуляр. соединения, 1976. Сер. Б, **18**, № 4, с. 259—260.
16. *Соломко В. П.* Модельные представления о наполненных полимерах и проблема модификации структуры и свойств полимеров наполнителями.— Механика полимеров, 1970, № 6, с. 1031—1041.
17. *Кулезнев В. Н.* Смеси полимеров.— М. : Химия, 1980, 304 с.
18. *Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г.* Ядерная и дипольная релаксация на границе раздела полимер — полимер.— Докл. АН СССР, 1972, **205**, № 3, с. 635—637.
19. *Фабуляк Ф. Г.* Диэлектрическая релаксация композиций на основе смесей эпоксидных смол.— В кн.: Физическая химия полимерных композиций Киев : Наук. думка, 1974, с. 84—90.
20. *Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Нестеров А. Е.* Исследование особенностей поверхностных слоев полимерных смесей.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1974, № 7, с. 624—625.
21. *Липатов Ю. С., Лебедев Е. В., Безрук Л. И.* О структуре переходного слоя в смесях полимеров.— Коллоид. журн., 1975, **37**, № 3, с. 1596—1599.
22. *Липатов Ю. С., Виленский В. А.* О применимости концепции свободного объема к процессам стеклования в смесях несовместимых полимеров.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1975, **17**, № 9, с. 2069—2075.

23. *Lipatov Yu.* On the applicability of a free volume concept to glass transition phenomenon in microheterogeneous polymeric systems.— J. Polym. Sci. C, 1973, N 42, p. 855—857.
24. *Lipatov Yu.* The iso-free-volume state and glass transition in amorphous polymers.— Adv. Polym. Sci., 1978, **26**, p. 63—104.
25. *Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.* Взаимопроникающие полимерные сетки.— Киев : Наук. думка, 1978.— 160 с.
26. *Block-Polymers* / Ed. S. Aggarwal.— London : Plenum press, 1970.— 340 p.
27. *Lipatov Yu., Kosenko L.* Temperature transitions in filled block-copolyurethanes.— Colloid Polym. Sci., 1974, **252**, p. 456—463.

ЮРИЙ СЕРГЕЕВИЧ ЛИПАТОВ

МЕЖФАЗНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕРАХ

Утверждено к печати ученым советом Института химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Редактор
Н. А. ЛАСКАВАЯ

Редактор-библиограф
Л. П. ШЕВЧЕНКО

Оформленне художника
В. Г. САМСОНОВА

Художественный редактор
В. П. КУЗЬ

Технические редакторы
Т. С. БЕРЕЗЯК,
С. Г. МАКСИМОВА

Корректоры
Е. Н. МЕЖЕРИЦКАЯ,
Е. А. МИХАЛЕЦ

Информ. бланк. № 3721

Сдано в набор 29.04. 80.
Подп. в печ. 31.10.80.
БФ 00189. Формат 60×90/16.
Бумага типогр. № 1.
Лит. гарн. Выс. печ
Усл. печ. л. 16,25.
Уч.-изд. л. 17,68.
Тираж 1700 экз. Заказ 0-428
Цена 3 руб

Издательство
«Наукова думка».
252601, Киев, ГСП, Репина, 3.

Книжная фабрика «Коммунист» РПО «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР,
310012, Харьков-12,
Энгельса, 11.